

На правах рукописи

Свешникова Жаннет Алексеевна

**СОРБЦИЯ И ЭЛЕКТРОСОРБЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
КОМПОНЕНТОВ ГИДРОМИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ НА
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Специальность 1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Воронеж 2024

Работа выполнена в Институте проблем геотермии и возобновляемой энергетики филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенном Институте высоких температур РАН (ОИВТ РАН)

Научный консультант: **Хамизов Руслан Хажсетович**
доктор химических наук, член-корреспондент РАН

Официальные оппоненты: **Дейнека Виктор Иванович**
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», кафедра общей химии, профессор
Земскова Лариса Алексеевна
доктор химических наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии» Дальневосточного отделения РАН, лаборатория сорбционных процессов, ст.н.с.
Карпов Сергей Иванович
доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», кафедра аналитической химии, профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» РАН

Защита состоится 202.. г. В ... час на заседании диссертационного совета 24.2.288.04 по химическим наукам при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет» по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ВГУ, химический факультет, ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1и на сайте <http://www.science.vsu.ru>

Автореферат разослан ”__” _____ 202... г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук,

Хохлова О.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Успешное освоение геотермальной энергии тесно связано с проблемой комплексного использования термальных вод, важнейшей особенностью которых, наряду с высокой температурой, является поликомпонентный состав и значительные прогнозные ресурсы. Геотермальные воды представляют собой промышленное гидроминеральное сырье с повышенным содержанием редких и рассеянных элементов, что делает эти воды перспективным источником для создания высокорентабельной химической промышленности. Россия располагает значительными гидроминеральными ресурсами. Одним из перспективных регионов России для масштабного освоения геотермальной энергии является Северокавказский, где находится Восточно-Предкавказский артезианский бассейн. Интерес к использованию гидроминерального сырья (природные высокоминерализованные и океанские воды) для получения продукции редких щелочных и щелочноземельных металлов и соединений бора появился, во-первых, в связи с истощением традиционных месторождений ценных компонентов, а во-вторых, в связи с тем, что с распадом СССР освоенные источники сырья оказались за пределами России.

Основной акцент в современных исследованиях по переработке гидроминерального сырья делается на развитие сорбционных технологий в связи с чем, потребность в эффективных сорбентах для концентрирования и извлечения ценных компонентов при решении задач комплексной переработки геотермальных вод является важной научно-практической задачей.

Развитие теоретических основ сорбционных процессов является одним из актуальных направлений современной физической химии. Выявление влияния таких физико-химических факторов, как структура и химия поверхности сорбента, природа сорбата, равновесные и кинетические параметры, на процесс адсорбции как органических, так и неорганических веществ на углеродных материалах, занимает значительное место в современных исследованиях, что нашло свое отражение в многочисленных обзорах и монографиях ведущих научных школ России, Испании, Португалии, Франции, Пакистана, Украины, Израиля, Японии и других стран.

Решение проблемы создания эффективных сорбентов для селективного извлечения ионов щелочных и щелочноземельных металлов на основе активированных углей (АУ) является актуальной задачей, реализация которой возможна за счет формирования на них различными способами, в том числе, воздействием электрического потенциала, активных центров, способных сорбировать эти ионы.

При этом количество систематических исследований по электросорбции ионов ограничено. В этой области следует отметить работы Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Института химии ДВО РАН, Познаньского технологического университета (Польша). При этом практически не изученными остаются закономерности и механизм электросорбции различных ионов на углеродных материалах, отсутствуют

обобщающие результаты в области описания равновесия и кинетики сорбционных и электросорбционных процессов на активированных углях.

Одной из важных проблем физической химии адсорбции и ионного обмена с участием активированных углей и ионов щелочных и щелочноземельных металлов является установление кинетических закономерностей этих процессов. Вместе с тем, в последние десятилетия в работах в области кинетики сорбции описание экспериментальных результатов осуществляется с использованием эмпирических уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков, при этом зачастую делается некорректная интерпретация таких процессов. Отсутствует общий подход, учитывающий иерархию кинетических уравнений для описания процессов сорбции в ограниченном объеме, лимитируемых диффузионной или химической стадиями. Использование нелинейных кинетических уравнений для описания кинетики сорбционных процессов в ограниченном объеме, когда в ходе массопереноса меняется концентрация сорбируемого компонента в растворе, является трудоемким для расчетов, тогда как применение упрощенных моделей с постоянными граничными условиями приводит к неоднозначному пониманию механизмов сорбции. Поэтому создание моделей, позволяющих адекватно описывать исследуемые процессы, представляется важной задачей.

Диссертационная работа выполнена в Институте проблем геотермии и возобновляемой энергетики филиале ОИВТ РАН в соответствии с Общеакадемической программой фундаментальных исследований «Физико-технические проблемы энергетики»; приоритетными направлениями фундаментальных исследований отделения энергетики, машиностроения, механики и процессов управления РАН по направлению «Научно-технические основы извлечения и комплексного использования геотермальных энергетических ресурсов» тема 2.1.6 «Энергоресурсосбережение и энергоэффективные технологии. Повышение эффективности комплексного использования природных топлив»; при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 06-03-96602 р_юг_a; № 06-03-96605 р_юг_a; 06-03-96506 р_юг_a; 06-03-96509 р_юг_a); а также при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК 14.740.11.0803 и 16.552.11.7018) и Федерального агентства по науке и инновациям (ГК 02.552.111.7071).

Экспериментальные исследования проведены с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Института физики ДФИЦ РАН.

Цель работы установление физико-химических закономерностей сорбции и электросорбции ионов щелочных и щелочноземельных металлов и соединений бора на активированных углях, разработка научных основ выбора сорбентов и оптимизации условий извлечения и концентрирования целевых компонентов из водных растворов.

Задачи, решаемые в работе

- определение физико-химических характеристик (структуры, химии поверхности, текстуры, сорбционной емкости) исходных и модифицированных различными способами (в том числе и анодно-катодной поляризацией)

активированных углей с использованием комплекса физических и физико-химических методов;

- выявление равновесных и кинетических закономерностей сорбции ионов щелочных и щелочноземельных металлов, соединений бора сульфат-ионов различными неполяризованными и поляризованными активированными углями;

- изучение воздействия высоковольтного импульсного электрического разряда (ВИЭР) на процесс сорбции исследуемых ионов на различных АУ;

- оценка возможности использования активированных углей как пористой углеродной матрицы для иммобилизации веществ, применяемых в качестве сорбентов;

- установление закономерностей кинетики сорбции и электросорбции исследуемых ионов на активированных углях и их теоретическое описание;

- выявление влияния природы исследуемых ионов на электрохимические свойства углеродных материалов.

Научная новизна

На основе систематического изучения влияния условий электрохимической обработки (тип поляризации, плотность тока, рН раствора, время воздействия) на качественный и количественный состав ПФГ, участвующих в сорбции исследуемых ионов, обнаружено, что катодная поляризация приводит к частичному, или полному удалению кислотных поверхностных групп и появлению за счет их восстановления поверхностных групп, проявляющих основной характер, а анодная поляризация наряду с окислением уже имеющихся групп (главным образом, карбоксильных) приводит к появлению новых кислотных групп. При этом анодная обработка поверхности АУ, близкая по своему воздействию к окислению углей раствором HNO_3 , обладает более выраженным эффектом.

Впервые обнаружено значительное повышение сорбционной емкости катодно- и аноднополяризованных исследуемых углей (по сравнению с неполяризованными) по катионам щелочных и щелочноземельных металлов, а также многократное увеличение сорбционных емкостей катоднополяризованных углей по бору и сульфат-ионам, обусловленное образованием, при модифицировании углей катодной и анодной поляризацией, новых активных сорбционных центров. Установлено изменение механизма сорбции данных ионов от преимущественно ионообменного на неполяризованных углях до прочной сорбции с образованием комплексных соединений между исследуемыми ионами и поверхностными группами, образовавшимися в результате поляризации.

Предложена математическая модель кинетики сорбции, предполагающая использование для описания сорбции ионов на активированных углях формализма дробного интегро-дифференцирования, что позволило получить новый класс решений, учитывающий эффекты памяти. Обнаружено, что изменение состояния и свойств вещества сорбента в процессе адсорбции приводит к изменению порядка (α) дробной производной предлагаемого уравнения, описывающего данный процесс.

Предложено обоснование моделей формальной кинетики для описания сорбционных процессов в ограниченном объеме. Впервые показана возможность преобразования нелинейного разностного кинетического уравнения с непостоянным равновесным параметром для границы раздела фаз в приближенные уравнения псевдо-первого и псевдо-второго порядков с фиксированными параметрами (константы скорости псевдо-первого и псевдо-второго порядков, величина равновесной сорбционной емкости сорбента) зависящими от характеристик равновесных изотерм (константа Генри для линейной изотермы, константа Ленгмюра для нелинейной изотермы Ленгмюра, максимальная емкость сорбента). Доказана возможность использования разностных кинетических уравнений псевдо-второго порядка как для хемосорбционных, так и диффузионных процессов при нелинейных изотермах.

На базе теоретического анализа применения модели псевдо-второго порядка для описания кинетики сорбции исследуемых ионов выявлены кинетические зависимости t/q_t от t трех типов, отражающие неоднородность поверхности.

Практическая значимость

Результаты исследований по установлению закономерностей электросорбции ионов щелочных и щелочноземельных металлов, соединений бора и сульфат-ионов на различных активированных углях могут быть использованы для создания научных основ экономически целесообразных и экологически безопасных процессов извлечения и концентрирования этих компонентов из водных растворов при разработке новых технологий переработки минерализованных природных вод и технологических растворов.

Принимая во внимание радиационную устойчивость АУ, обнаруженная аномально высокая сорбционная емкость аноднополяризованного угля КМ-2 по ионам стронция (1000 мг/г) делает перспективным использование электросорбционного метода в технологиях очистки отходов атомной энергетики от радиоактивного стронция.

На основе результатов по влиянию различных способов модифицирования на качественный и количественный состав поверхностных групп на активированных углях в Институте физики ДФИЦ РАН предложены способы получения из растительного сырья сорбентов с высокой сорбционной емкостью по ионам тяжелых металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+}).

Предложен электросорбционный метод селективного извлечения стронция на активных углях типа КМ-2 из минерализованных термальных вод.

Предложено использование АУ КМ-2 с электросорбированными на его поверхности ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} в качестве катализаторов при переработке газовой составляющей геотермальных вод.

Показана перспективность использования сорбента, полученного иммобилизацией гидроксида алюминия в порах мезопористого активированного угля ДАК для селективного извлечения Li^+ из геотермальной воды Берикейского месторождения Республики Дагестан.

Материалы диссертации использованы при чтении курсов «Методы исследования поверхности твердых наноматериалов», «Химия и физика поверхностных явлений», «Адсорбция на твердых телах» на химическом факультете ДГУ.

На защиту выносятся:

- способ модифицирования активированного угля поляризацией постоянным током (полярность, плотность тока, pH раствора), позволяющий получить эффективные сорбенты для селективного извлечения ионов редких щелочных (Li^+ , Rb^+ , Cs^+) и щелочноземельных (Ca^{2+} , Sr^{2+}) металлов;

- особенности взаимодействия ионов щелочных и щелочноземельных металлов, и соединений бора с поверхностью неполяризованных и поляризованных углей, обеспечивающие смену механизма сорбции исследуемых соединений с преобладающего ионного обмена (для ионов щелочных и щелочноземельных металлов) на неполяризованных углях, на прочную, практически необратимую сорбцию исследуемых соединений на поляризованных АУ, свидетельствующую об образовании комплексных соединений; оценка влияния высоковольтного импульсного электрического разряда (ВИЭР) на сорбцию исследуемых ионов на активированных углях;

- способы описания кинетических закономерностей сорбции и электросорбции исследуемых ионов, основанные на:

- использовании метода дробного интегро-дифференцирования для создания математической модели кинетики сорбции ионов;

- теоретическом обосновании моделей кинетики сорбционных процессов в ограниченном объеме, построенных с помощью преобразования нелинейного разностного кинетического уравнения с непостоянным равновесным параметром для границ раздела фаз в приближенные уравнения псевдо-первого и псевдо-второго порядков с фиксированными параметрами, зависящими от характеристик равновесных изотерм;

- способ описания неоднородности поверхности сорбентов на основе данных по кинетике сорбции;

- особенности влияния неорганических ионов на электрохимическое поведение компактных углеродных материалов.

Апробация работы Основные результаты диссертации доложены на III Всесоюзной конференции по электрокатализу «Фундаментальные и прикладные аспекты электрокатализа» (Москва – 1991); региональных конференциях «Химики Северного Кавказа – народному хозяйству» (Грозный – 1989, Нальчик – 1991); IV Международной научной конференции проблемы освоения и охраны ресурсов подземных вод Восточного Предкавказья” (Махачкала – 2003); IV Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск – 2004); Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «ФАГРАН» (Воронеж – 2004, 2006 и 2008); XVIII Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе – 2006); Международных конференциях «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы.»

(Махачкала – 2005, 2014, 2015, 2017, 2020); Всероссийской научной конференции “Современные аспекты химической науки” (Махачкала – 2006); II International Symposium on Carbon for Catalysis “CarboCat II” (St. Petersburg – 2006); 10 Международном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах» (Ростов-на-Дону – 2007); Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения» (Махачкала – 2008); Всероссийской научной конференции «Электрохимия и химическая экология» (Новочеркасск – 2008); Международном симпозиуме «Физика наноразмерных систем» (Ростов-на-Дону – 2010); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград – 2011); The Annual World Conference on Carbon “Carbon 2012” (Krakow, Poland – 2012); XV Международной научно-практической конференции «Физико-химические основы ионного обмена и хроматографии» (Воронеж – 2017).

Личный вклад автора Определение целей и задач исследования, постановка и проведение экспериментальных работ, обработка и анализ полученных результатов проведены автором лично, или с участием соавторов совместных научных публикаций.

Достоверность результатов работы Доказывается хорошей воспроизводимостью результатов, качественным непротиворечием фундаментальным физико-химическим закономерностям. Полученные результаты базируются на использовании современных методов исследований с использованием точной контрольно-измерительной аппаратуры. Достоверность основных результатов диссертации подтверждается их апробацией на конференциях различного уровня и публикациями в отечественных и зарубежных журналах.

Публикации По теме диссертации опубликована 71 печатная работа, в том числе, 42 статьи, из которых 28 во входящих в Перечень, рецензируемых научных изданий ВАК. По результатам работы получено одно авторское свидетельство.

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов, списка литературы, приложения. В приложении описана методика статобработки экспериментальных данных. Полный объем диссертации 365 страниц, включая 104 таблицы, 115 рисунков и список цитируемой литературы из 513 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность проведенного исследования, сформулированы цели и задачи работы, ее научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** обобщены литературные данные по получению, структуре, химии поверхности и способам модифицирования активированных углей. Приведен обзор и анализ, накопленных к настоящему времени данных о закономерностях сорбции ионов на активированных углях. Изложены современные подходы к описанию кинетики сорбционных процессов. Проанализированы результаты по применению активированных углей для

электросорбционного обессоливания воды и использованию углеродных материалов в устройствах для накопления энергии. Систематизация литературных данных позволила определить задачи настоящего исследования.

Во **второй главе** представлены объекты и методы исследования, используемые в работе. В качестве объектов выбраны ионы редких щелочных (Li^+ , Rb^+ , Cs^+), щелочноземельных (Ca^{2+} , Sr^{2+}) металлов, соединения бора, содержание которых в геотермальных водах Дагестана представляет промышленный интерес, а также сульфат-ионы, могущие оказывать мешающее влияние на извлечение ценных компонентов из этих вод.

В качестве сорбентов использованы активированные угли каменноугольного (КМ-2, сульфоуголь) и древесного (БАУ, ДАК) происхождения, а также угли, полученные химическим модифицированием активированного угля КМ-2 (ОКМ-2, ФКМ-2), или угля ДАК (ДАК- HNO_3), высокая электропроводность которых, наряду с другими известными преимуществами АУ, позволяет ввести в качестве фактора, увеличивающего их сорбционную емкость, а в некоторых случаях и селективность, электрический потенциал.

В основе экспериментальной части диссертационного исследования лежит система физико-химической характеристики поверхности активированных углей, включающая методы низкотемпературной адсорбции N_2 , рентгенофазового анализа, конфокальной КР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрии, ИК спектроскопии, потенциометрического титрования.

Для изучения электрохимических и сорбционных характеристик компактных углеродных материалов использован метод снятия потенциодинамических кривых заряжения и метод радиоактивных индикаторов.

В третьей главе представлены результаты исследования физико-химических свойств исследуемых углей. Установлено, что все АУ (кроме сульфоугля) имеют развитую пористую структуру, обуславливающую их высокую удельную поверхность. По величине удельной поверхности исходные угли можно расположить в ряд: сульфоуголь < БАУ < ОКМ-2 < КМ-2 < ФКМ-2 < ДАК. Угли КМ-2, ОКМ-2, ФКМ-2 и сульфоуголь проявляют катионообменные свойства, а угли БАУ и ДАК – катионообменные и анионообменные. Важной характеристикой угля является удельное содержание карбоксильных групп, играющих главную роль в катионном обмене, на nm^2 поверхности АУ. По величине COOH групп/ nm^2 используемые угли располагаются в ряд сульфоуголь > ОКМ-2 > КМ-2 > ДАК > ФКМ-2 > БАУ.

Одним из основных вопросов, рассматриваемых в этой главе, является изучение влияния поляризации на поверхностные функциональные группы углей КМ-2, БАУ, ДАК. Полученные данные свидетельствуют о том, что электрохимической обработкой углей (варьируя плотность тока, рН раствора, время обработки) можно влиять на количественный и качественный состав поверхностных функциональных групп. В Таблице 1 на примере угля КМ-2 приведены результаты влияния катодной поляризации на химию поверхности

этого угля. Установлено, что в зависимости от условий катодная поляризация приводит: а) к дополнительной ионизации из-за подщелачивания приэлектродного слоя протоногенных групп (например, фенольных); б) к частичному, или полному восстановлению кислотных поверхностных групп; в) к наработке групп, проявляющих основной характер. Установлено, что поверхностные группы, образовавшиеся в результате катодной поляризации АУ и проявляющие основной характер, по своим сорбционным свойствам отличаются от основных групп, образующихся на углях при их выдержке при комнатной температуре в атмосфере O₂ после прокаливании при 1000° С в инертной атмосфере.

Таблица 1 – Характеристики поверхностных групп АУ КМ-2

№	Кислые ПФГ, ммоль/г						Основные ПФГ, ммоль/г			
	Карбокс.	pK	Лактон.	pK	Фенол.	pK	I тип	pK	II тип	pK
1	0,343 0,110	5,80 7,05	0,100	8,20	0,180	9,20	0,000	-	0,000	-
2	0,000	-	0,100	8,20	0,170	9,20	0,350	9,00	0,08	11,20
3	0,000	-	0,000	-	0,000	-	0,520	9,00	0,200	11,00
4	0,120	7,00	0,100	8,20	0,180	9,20	0,190	8,75	0,120	11,00
5	0,000	-	0,090	8,30	0,110	9,20	0,480	8,75	0,060	10,90

1 – исходный уголь; 2,3- катоднополяризованный уголь (pH 10,5) 2 – $i = 13,3$ мА/г; 3 – $i = 60$ мА/г; 4,5- катоднополяризованный уголь (pH 1,4) 4 – $i = 13,3$ мА/г; 5 – $i = 60$ мА/г

Обнаружено, что при анодной поляризации на поверхности углей протекают два процесса: окисление уже имеющихся групп (главным образом, карбоксильных) и наработка новых кислотных групп (преимущественно фенольных и лактонных), концентрация которых зависит от количества пропущенного электричества.

Глава 4 посвящена исследованию сорбции ионов щелочных и щелочноземельных металлов на неполяризованных и поляризованных АУ.

Сорбция ионов щелочных металлов (ЩМ) на неполяризованных и поляризованных углях. В качестве сорбентов для адсорбции ионов щелочных металлов использованы активированные угли КМ-2, ОКМ-2, ФKM-2, сорбционные свойства которых по изученным ионам сравнивались с сорбционными свойствами сульфоугля. Установлено, что Li⁺ сорбируется только на АУ, имеющих на своей поверхности достаточно сильнокислотные группы (сульфоуголь и уголь ОКМ-2), в то время, как заметная сорбция ионов Rb⁺ и Cs⁺ наблюдается на всех исследуемых углях. Обнаружено, что ионы Li⁺ адсорбируются в процессе катодной поляризации сорбента, а электросорбция Rb⁺ и Cs⁺ имеет место, как при катодной, так и при анодной поляризации углей.

Из Рисунка 1, на котором, в качестве примера, приведены изотермы сорбции при 25° С на неполяризованных углях ионов Rb⁺ и Cs⁺, видно, что в случае Cs⁺ изотермы имеет S-образную форму, что может свидетельствовать, о

возможности участия в процессе сорбции этих ионов по меньшей мере двух различных типов функциональных групп.

Сорбционная емкость исследуемых углей по ионам щелочных металлов меняется для Rb^+ в ряду ОКМ-2 > сульфуголь > ФКМ-2 > КМ-2, для Cs^+ в ряду ОКМ-2 > сульфуголь > КМ-2 > ФКМ-2, для Li^+ - ОКМ-2 > сульфуголь. В таких же последовательностях меняются и величины коэффициентов распределения, максимальные значения которых отмечены на угле ОКМ-2.

Установлено, что сорбция ионов Li^+ на сульфуголе и угле ОКМ-2 носит ионообменный характер, о чем свидетельствует практически 100% их десорбция 1 М раствором HCl. Ионообменный механизм сорбции имеет место на АУ КМ-2, ОКМ-2 и сульфуголе и для Rb^+ и Cs^+ . Методом потенциометрического титрования установлено участие в ионном обмене на этих углях карбоксильных поверхностных групп (в случае сульфуголя – сульфогрупп), подтвержденное квантово-химическими расчетами. Учитывая, что процесс сорбции ионов щелочных металлов проводили в растворах с $pH \geq 10,5$, не исключено участия в этом процессе и дополнительно ионизированных фенольных групп, дающих с ионами Rb^+ и особенно Cs^+ более прочные соединения, что отражается на степени их десорбции. Принимая во внимание процент десорбции ионов Cs^+ с АУ КМ-2 действием соляной кислоты, можно предположить, что доля ионного обмена в механизме сорбции этих ионов на данном угле не превышает 70%.

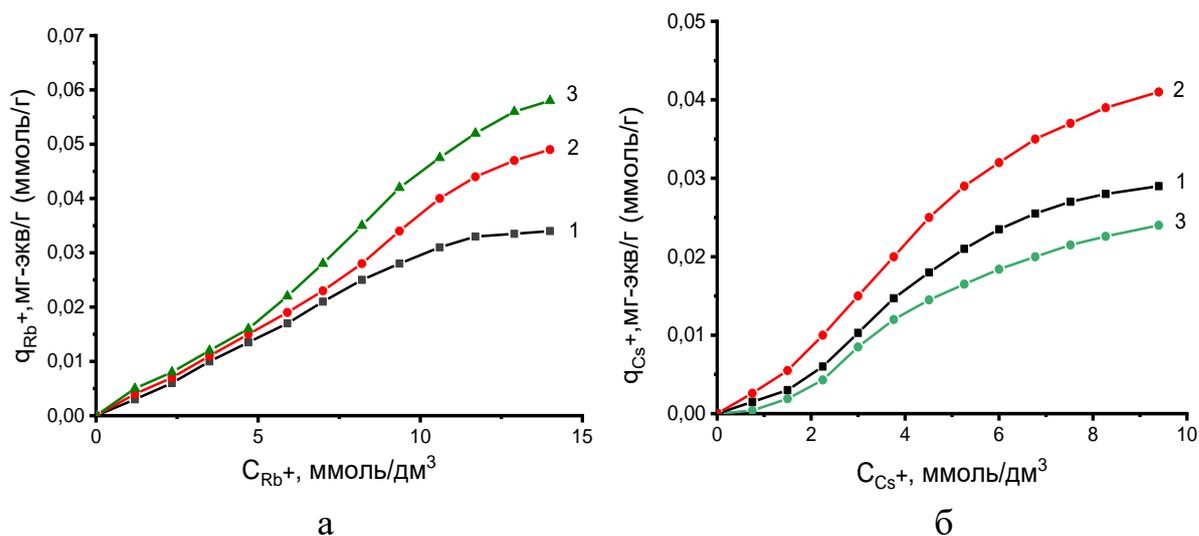


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции ионов щелочных металлов при 25° С на неполяризованных углях КМ-2 (1), ОКМ-2 (2), ФКМ-2 (3): а – ионов Rb^+ ; б – ионов Cs^+

Сорбция Rb^+ и Cs^+ на угле ФКМ-2 не носит ионообменный характер, при этом не исключено образование прочных соединений этих ионов с фосфорсодержащими группами, образовавшимися при обработке угля КМ-2 фосфорной кислотой, ионы Rb^+ и Cs^+ могут быть полностью десорбированы с данного угля раствором ЭДТА (Трилон Б). Из температурных зависимостей величин коэффициентов распределения ионов щелочных металлов, в предположении, что в линейной части изотерм состояние фазы сорбента близко к стандартному или «бесконечно разбавленному» состоянию, рассчитаны

изменение энтальпии (ΔH°), изменение энтропии (ΔS°) и изменение стандартной свободной энергии (ΔG°). Показано, что на всех неполяризованных АУ, кроме ФКМ-2, адсорбция ионов щелочных металлов носит эндотермический характер; следует предположить, что самопроизвольные процессы сорбции в этом случае имеют место за счет энтропийного фактора.

Возможность использования электрохимической обработки углей для увеличения их сорбционной емкости была продемонстрирована при изучении сорбции ионов на предварительно поляризованных углях, увеличивающейся после такой обработки ~ в 1,5 раза. В дальнейшем исследования проводились при сорбции непосредственно под потенциалом.

На Рисунке 2 представлены изотермы сорбции ионов Rb^+ и Cs^+ при $25^\circ C$ на катоднополяризованных АУ.

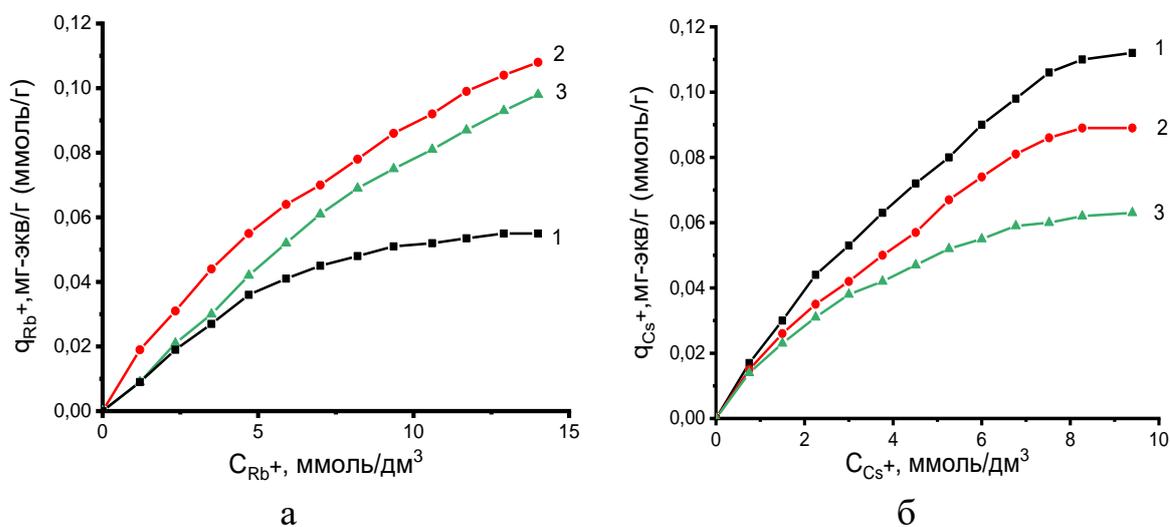


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции ионов щелочных металлов при $25^\circ C$ на катоднополяризованных углях КМ-2 (1), ОКМ-2 (2), ФКМ-2 (3): а – ионов Rb^+ ; б – ионов Cs^+

Исследования показали, что зависимости величин сорбции исследуемых ионов (на неполяризованных и поляризованных углях) от их концентраций в растворе практически для всех систем адекватно описываются уравнениями изотерм Фрейндлиха, Ленгмюра, Темкина. Анализ всех полученных данных (а это более 150 сорбционных систем, как для неполяризованных, так и поляризованных углей) показал, что все исследуемые зависимости удовлетворительно описываются эмпирическим уравнением Фрейндлиха, уравнению изотермы Ленгмюра подчиняется существенная часть изученных систем (~85%), несколько больше подчиняются уравнению Темкина (~95%), все системы, не подчиняющиеся уравнениям Ленгмюра и Темкина, являются системами с ионами Cs^+ и Rb^+ (в большей степени с Cs^+).

На поляризованных углях (в отличие от неполяризованных) процесс сорбции ионов щелочных металлов, в основном, носит экзотермический

характер. Самопроизвольные процессы сорбции в этом случае объясняются за счет большего вклада энтальпийного фактора.

Исследования, проведенные в данной работе, показали, что электросорбция под катодным потенциалом приводит к существенному увеличению сорбционной емкости углей по всем изученным катионам ЩМ. Электросорбция же под анодным потенциалом увеличивает сорбционную емкость АУ только по ионам рубидия и цезия (во всех случаях оптимальные значения плотности тока устанавливали с помощью предварительных экспериментов). Результаты приведены в Таблице 2, из которой видно, что исходный уголь ФKM-2 имеет существенно бóльшую сорбционную емкость по ионам рубидия по сравнению с ионами цезия при их сорбции из однокомпонентных растворов (аналогичное изменение ряда селективности ионов, когда сорбируемость $Rb^+ > Cs^+$, имеет место на фосфорнокислых катионитах, склонных к тому же к комплексообразованию).

Таблица 2 – Значения сорбционных емкостей неполяризованных и поляризованных углей по ионам Li^+ , Rb^+ и Cs^+

АУ	Ион	Сорбционная емкость АУ по ионам Li^+ , Rb^+ , Cs^+					
		Сорбция без поляризации		Сорбция при катод. поляризации		Сорбция при анод. поляризации	
		мг-экв/г	мг/г	мг-экв/г	мг/г	мг-экв/г	мг/г
KM-2	Rb^+	0,165	14,11	0,750	64,13	1,000	85,50
	Cs^+	0,220	29,26	1,010	134,33	1,320	175,56
OKM-2	Rb^+	0,210	17,96	0,640	54,72	1,500	128,25
	Cs^+	0,275	36,58	0,450	59,85	1,600	212,80
	Li^+	1,000	7,00	1,130	7,91	-	-
ФKM-2	Rb^+	0,174	14,88	0,300	25,65	1,000	85,50
	Cs^+	0,074	9,84	0,204	27,13	1,250	166,25
Сульфоуголь	Rb^+	0,255	21,80	0,800	68,40	0,526	49,97
	Cs^+	0,190	25,27	0,234	31,12	0,534	71,02
	Li^+	0,700	4,90	0,950	6,65	-	-

Из Таблицы 2 следует, что сорбционные емкости угля ОКМ-2 (неполяризованного и поляризованного) по ионам Li^+ и Cs^+ выше сорбционной емкости по этим ионам сульфоугля, в случае Rb^+ зависимость сорбционной емкости от типа угля противоположная. Обнаружено также, что анодная поляризация сульфоугля в меньшей степени увеличивает его сорбционную емкость по Rb^+ и Cs^+ , чем анодная поляризация углей KM-2, ОКМ-2, ФKM-2.

Обнаружено, что сорбция ионов лития при катодной поляризации полностью обратима, циклический процесс сорбции-десорбции может быть проведен как с помощью смены полярности, так и при использовании соляной кислоты в качестве десорбирующего агента.

Сорбция при катодной поляризации ионов Rb^+ и Cs^+ при использовании переполусовки или соляной кислоты частично обратима. Полная десорбция этих ионов достигается с помощью раствора ЭДТА (Трилон Б).

Увеличение сорбционных емкостей всех катоднополяризованных углей может быть связано с ростом под влиянием катодной поляризации рН в приэлектродном слое с последующей ионизацией тех поверхностных кислотных групп, которые не были ионизованы, главным образом, фенольных, высокая селективность которых к Rb^+ и Cs^+ позволяет этим группам стать центрами прочной адсорбции этих ионов.

Увеличение сорбционных емкостей аноднополяризованных углей по ионам Rb^+ и Cs^+ может быть связано с наработкой при анодной поляризации групп кислотного характера, а учитывая мягкие условия эксперимента, преимущественно фенольных, образующих с Rb^+ и Cs^+ прочные соединения, разрушение которых и полная десорбция Rb^+ и Cs^+ осуществимы действием раствора Трилона Б.

Комплексное изучение характеристик активированных углей с сорбированными ионами щелочных металлов показало, что ионы Rb^+ и Cs^+ , уменьшая удельную поверхность исследуемых углей, изменяют соотношения мезо- и микропор, влияют на микрокристаллические параметры, изменяя, по сравнению с исходными АУ, деформируемость углеродных пакетов.

Сорбция ионов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) на неполяризованных и поляризованных углях. В качестве сорбента для адсорбции ионов щелочноземельных металлов использовался активированный уголь КМ-2. Оптимальными значениями рН для сорбции ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} являются величины $pH \geq 10,5$.

Обнаружено, что сорбционные емкости неполяризованного угля КМ-2 по ионам ЩЗМ, а также прочность их связи с поверхностью данного угля выше таковых для ионов щелочных металлов, о чем свидетельствует меньший процент (50-60%) десорбируемых соляной кислотой с поверхности АУ ионов щелочноземельных металлов, именно эту величину можно рассматривать как долю ионного обмена в общем механизме сорбции ионов ЩЗМ. Методом потенциометрического титрования установлено, что ионы кальция и стронция на угле КМ-2 сорбируются в основном на карбоксильных поверхностных группах, а наиболее вероятной формой, в которой адсорбируются эти ионы, согласно квантово-химическим расчетам, являются $Ca(OH)^+$ и $Sr(OH)^+$. Данные расчеты свидетельствуют о том, что наряду с взаимодействием с карбоксильными группами не исключена вероятность образования соединений этих ионов с другими кислородсодержащими группами углеродного кластера, а также участия в образовании поверхностных комплексов π -электронов поверхностных полисопряженных систем углеродной матрицы.

Исследования сорбции ионов ЩЗМ на предварительно поляризованных угле КМ-2 позволило выяснить роль в процессе сорбции этих ионов групп, образовавшихся при поляризации. Установлено, что в случае предварительной катодной поляризации в процессе сорбции ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} участвуют образовавшиеся в процессе поляризации группы, проявляющие основной характер.

Изучены ионообменные и комплексообразующие свойства угля КМ-2, подвергнутого анодной поляризации, определены концентрационные константы обмена ионов щелочноземельных металлов на водород, а также константы нестойкости поверхностных комплексов. Расчет условных констант нестойкости показывает, что ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} дают достаточно прочные комплексы с аноднополяризованной поверхностью угля, причем, устойчивость поверхностных комплексов углей с ионами Sr^{2+} примерно в 3-5 раз выше, чем с ионами Ca^{2+} .

Установлено, что зависимости величин сорбции ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} от их концентраций в растворе (Рисунок 3) как на неполяризованном, так и на поляризованном угле КМ-2 удовлетворительно описываются уравнениями изотерм Фрейндлиха, Ленгмюра и Темкина.

Обнаружено, что длительная катодная и анодная поляризация АУ в динамических условиях в растворах солей щелочноземельных металлов позволяет получить величины сорбции, значительно превосходящие сорбционную емкость неполяризованных углей (Таблица 3).

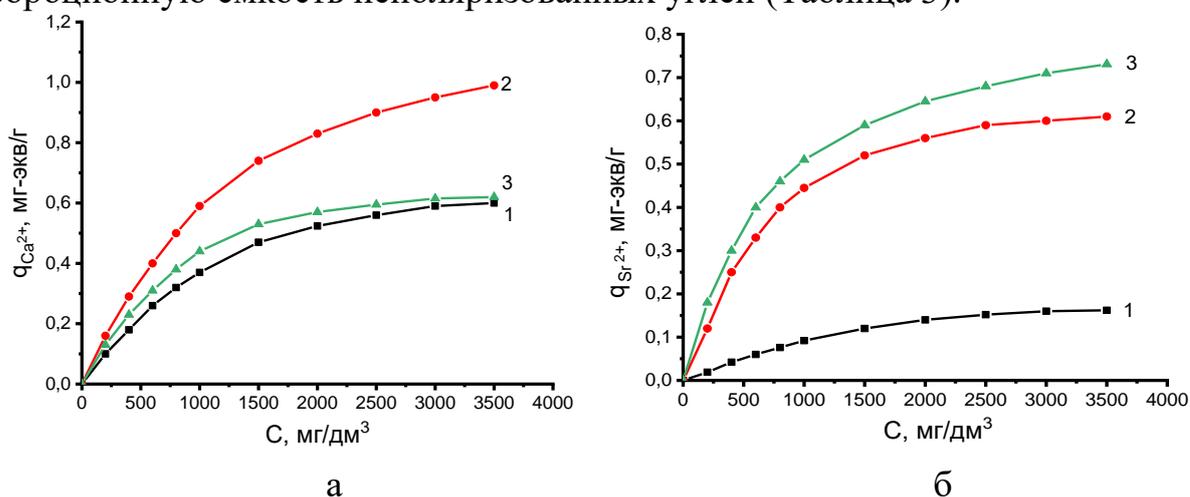


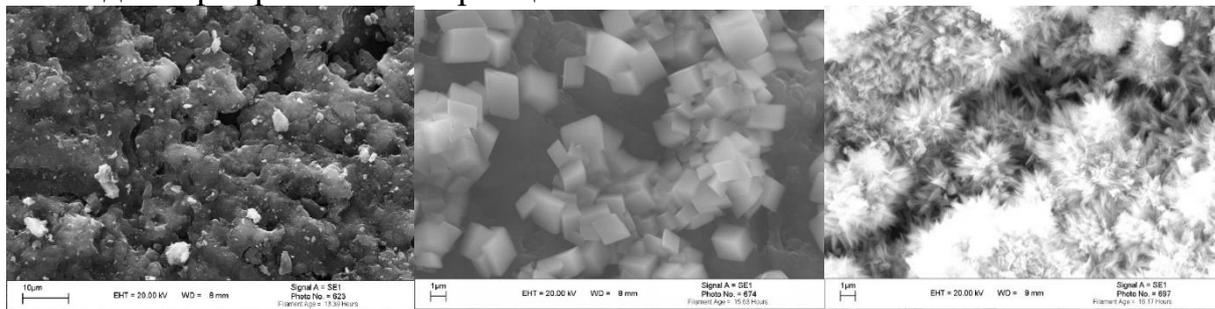
Рисунок 3 – Изотермы сорбции Ca^{2+} (а) и Sr^{2+} (б) на АУ КМ-2: исходный уголь (1); катодная поляризация (2); анодная поляризация (3)

Таблица 3 – Значения сорбционных емкостей поляризованного и неполяризованного угля КМ-2 по ионам щелочноземельных металлов

Ион	Сорбционная емкость АУ по ионам щелочноземельных металлов, мг-экв/г					
	адсорбция без поляризации		адсорбция при катодной поляризации		адсорбция при анодной поляризации	
	мг-экв/г	мг/г	мг-экв/г	мг/г	мг-экв/г	мг/г
Ca^{2+}	1,25	25,00	8,00	160,00	4,00	80,00
Sr^{2+}	1,02	44,68	15,00	657,00	24,00	1050,20
Ba^{2+}	1,08	71,98	10,00	666,50	10,50	699,83

Из данной Таблицы 3 видно, что сорбционная емкость неполяризованного угля КМ-2 по всем ионам щелочноземельных металлов приблизительно одинаковая (с несколько большим значением для кальция). Емкости же катодно- и анодно-поляризованного угля КМ-2 по данным ионам существенно отличаются друг от друга, увеличиваясь при этом в случае Sr^{2+} до аномально высоких значений. Так, на аноднополяризованном угле масса сорбированного стронция приблизительно равна массе исходного сорбента, что делает перспективным использование элетросорбционного метода извлечения стронция в технологиях очистки отходов атомной энергетики от радиоактивного стронция.

На поверхности АУ КМ-2 с сорбированными при катодной поляризации ионами ЩЗМ методом рентгенофазового анализа идентифицированы фазы, соответствующие карбонатам этих элементов (Рисунок 4). Фаза SrCO_3 обнаружена и на образце с сорбированными при анодной поляризации ионами Sr^{2+} , при этом степень кристалличности этой фазы на аноднополяризованном угле \sim в два раза меньше степени кристалличности аналогичной фазы в образце с катодсорбированным стронцием.



а

б

в

Рисунок 4 – СЭМ-изображения поверхности исходного АУ КМ-2 (а), угля КМ-2 с катодноадсорбированными ионами Ca^{2+} (б) и Sr^{2+} (в)

Сорбированные на неполяризованном и поляризованном угле КМ-2 ионы щелочноземельных металлов влияют на структурные характеристики данного угля, уменьшая удельную поверхность, и изменяя соотношение удельного объема микро- и мезопор.

Обобщая данные по десорбции ионов щелочноземельных металлов с поверхности катоднополяризованного угля КМ-2, было установлено, что до 5-7% катионов щелочноземельных металлов, удаляются водой. Данную часть ионов можно отнести к физически адсорбированным, еще 25-30 % ионов ЩЗМ могут быть удалены раствором соляной кислоты, по всей видимости, это соответствующие карбонаты. Остальная часть ионов необратимо сорбируется за счет образования прочных связей с поверхностью угля, но может быть полностью десорбирована 1 М раствором Трилона Б. С поверхности аноднополяризованного угля КМ-2 ионы ЩЗМ также могут быть десорбированы раствором Трилона Б, исключением является анодно-поляризованный уголь, с поверхности которого степень десорбции стронция составляет не более 54%.

Исследование влияния воздействия высоковольтного импульсного электрического разряда (ВИЭР) на сорбцию ионов щелочных и щелочноземельных металлов показало, что при ВИЭР активации сорбция ионов щелочных металлов или уменьшается (вплоть до полного подавления), или практически не изменяется. Сорбция ионов Ca^{2+} на углях КМ-2 и ОКМ-2 при ВИЭР активации незначительно увеличивается.

Использование полученных результатов Одной из основных и важных задач в технологической схеме комплексной переработки гидротермального сырья является извлечение лития. Перспективным в решении этой проблемы может стать использование активированных углей в качестве пористой матрицы для иммобилизации на ней сорбента, используемого для селективного извлечения Li^+ . В качестве такой матрицы нами был опробован активированный уголь ДАК, имеющий высокую удельную поверхность и значительный удельный объем мезо- и макропор, на которую был закреплен $\text{Al}(\text{OH})_3$. Исследования адсорбции Li^+ из сконцентрированной в различное количество раз геотермальной воды Берикейского месторождения Республики Дагестан показали перспективность использования мезопористых углей в качестве подложки для иммобилизации сорбента ($\text{Al}(\text{OH})_3$) на литий.

Процесс электросорбционного извлечения стронция зависит от соотношения концентрации ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} в растворе, причем, чем меньше соотношение $C_{\text{Ca}^{2+}}/C_{\text{Sr}^{2+}}$, тем благоприятнее условия для проведения этого процесса. В технологических схемах, разрабатываемых в Институте проблем геотермии и возобновляемой энергетики, есть стадии переработки геотермальной воды Берикейского месторождения, в которых соотношение $\text{Ca}:\text{Sr}$ составляет 2-3. Использование в качестве сорбента АУ КМ-2, предварительно обработанного 1N H_2SO_4 , позволило из воды данного месторождения преимущественно электросорбировать стронций.

В пятой главе представлены результаты исследований сорбции соединений бора и сульфат-ионов на неполяризованных и катоднополяризованных активированных углях КМ-2, БАУ, ДАК.

Обнаружено, что и уголь КМ-2, являющийся катионообменником, и угли БАУ и ДАК – полифункциональные иониты, имеющие на своей поверхности кислотные и основные группы, малоселективны к соединениям бора и более селективны к сульфат-ионам (Таблица 4).

Таблица 4 – Сорбционные емкости неполяризованных углей по соединениям бора и сульфат-ионам

Уголь	Сорбционная емкость АУ по соединениям бора и ионам SO_4^{2-} , мг /г	
	В	SO_4^{2-}
КМ-2	8,0	100,0
БАУ	5,0	5,2
ДАК	9,0	25,2

Селективность исследуемых АУ к сульфат-ионам связана с присутствием на поверхности этих углей карбоксильных групп, количество которых, подтвержденное методом потенциометрического титрования, уменьшается после адсорбции ионов SO_4^{2-} . По количеству карбоксильных групп на поверхности исходные исследуемые угли могут быть расположены в ряд: КМ-2>ДАК>БАУ при этом на угле БАУ карбоксильные группы вообще отсутствуют. Данный ряд совпадает с рядом величин сорбционных емкостей этих углей по SO_4^{2-} .

В кислой среде взаимодействие сульфогруппы с карбоксильной происходит как действие сильной кислоты на слабую. Результатами потенциометрического титрования подтверждается также участие в адсорбции ионов SO_4^{2-} и имеющихся на поверхности углей БАУ и ДАК основных поверхностных групп. В адсорбции бора на углях БАУ и ДАК также участвуют все имеющиеся типы групп основного характера.

Полуэмпирическим методом РМЗ с помощью программы Gaussian 09W проведен квантово-химический расчет энергетических параметров процесса хемосорбции сульфат-ионов на кластерных молекулах активированного угля, моделируемого кислородсодержащим углеродным кластером $\text{C}_{97}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (Рисунок 5).

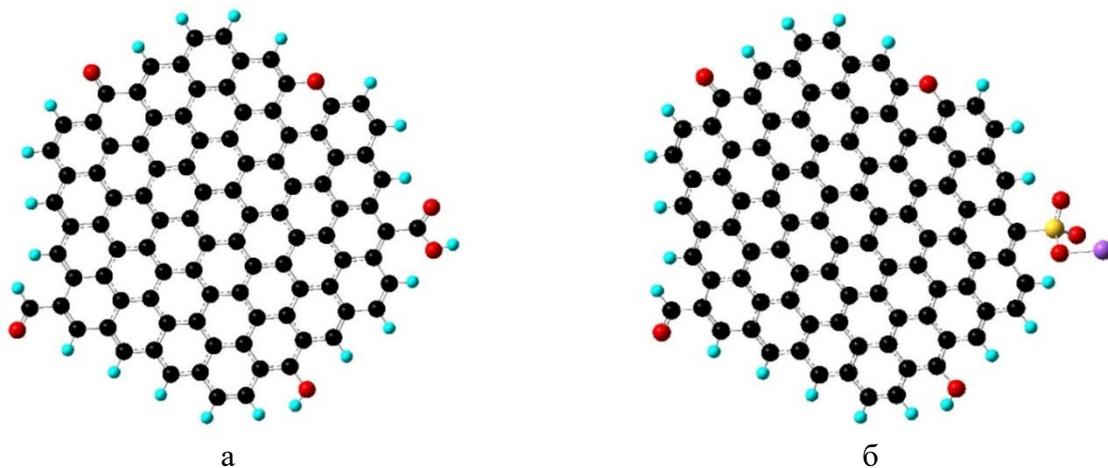


Рисунок 5 – Кислородсодержащий углеродный кластер (а) и его предполагаемый сульфированный продукт хемосорбции (б): черный цвет – атомы С, красный – атомы О, голубой – атомы Н, фиолетовый – Na, желтый – S

Предварительная геометрическая оптимизация соединений проводилась методом РМЗ с минимальной спиновой мультиплетностью и с учетом влияния растворителя (H_2O) на уровне модельной теории СРСМ.

В области значений $1,5 < \text{pH} < 1,75$ адсорбцию сульфата на выделенном кластере КМ-2 можно представить в виде взаимосвязанного двухстадийного процесса, включающего потерю карбоксильной группы и последующее присоединение к остаточному кластеру сульфогруппы (Рисунок 5 б).

Так как процесс адсорбции проводился из раствора с большим избытком ионов Na^+ , расчеты проводили с учетом обмена Na^+ на H^+ . Для оценочных расчетов результирующую реакцию можно представить следующим образом:



В соответствии с этим, учитывая рассчитанные методом РМЗ энергетические параметры участвующих в реакции хемосорбции соединений, и исходя из энергетических балансов, можно оценить энергию взаимодействия, энтальпию и энергию Гиббса этой реакции (Таблица 5).

Исследования показывают, что величину сорбции соединений бора и сульфат-ионов можно увеличить в несколько раз предварительной катодной поляризацией в фоновом растворе углей КМ-2, БАУ и ДАК. наибольшее увеличение сорбционных емкостей исследуемых соединений наблюдалось при плотности тока 60 мА/г в фоновом растворе с рН ~ 2,0.

Таблица 5 – Энергетические характеристики соединения иона SO_4^{2-} с углеродным кластером, рассчитанные методом РМЗ

Система	Энергия взаимодействия ΔE_r , кДж/моль	Энтальпия ΔH , кДж/моль	Энергия Гиббса ΔG , кДж/моль
$C_{96}H_{21}O_4SO_3Na$	-104,4	-103,5	-136,2

Исследования, проведенные непосредственно в процессе катодной поляризации углей, (плотность тока 15 мА/г – для угля КМ-2 и 10 мА/г – для углей БАУ и ДАК), показали, что катодная поляризация может существенно увеличить сорбционную емкость исследуемых углей как по бору, так и по сульфат-иону (Таблица 6). Катодная поляризация, с одной стороны уменьшает количество карбоксильных групп, с другой – увеличивает количество групп основного характера. Наибольшее увеличение емкости наблюдается на угле КМ-2.

Таблица 7 – Сорбционные емкости поляризованных углей по соединениям бора и сульфат-ионам

Уголь	Сорбционная емкость АУ по соединениям бора и ионам SO_4^{2-} , мг /г	
	B	SO_4^{2-}
КМ-2	140,0	570,0
БАУ	26,0	41,6
ДАК	19,0	62,3

Исследовано действие ВИЭР активации на сорбцию соединений бора и сульфат-ионов на различных активированных углях.

Обнаружено увеличение на 30-40% на всех исследуемых углях сорбции ионов SO_4^{2-} под воздействием ВИЭР активации (Рисунок 6). При воздействии ВИЭР зависимость сорбции бора от времени проходит через максимум

(Рисунок 7). Сопоставление влияние ВИЭР и температуры на адсорбцию исследуемых ионов показывает, что влияние ВИЭР активации на сорбционные характеристики исследуемых систем аналогично повышению их температуры.

При изменении микроструктуры и динамических характеристик структурных единиц ионных систем при ВИЭР активации происходят, по существу, такие же изменения, как и при варьировании температуры среды. В этом смысле можно говорить об изменении некой «структурной» температуры ионных систем при воздействии ВИЭР.

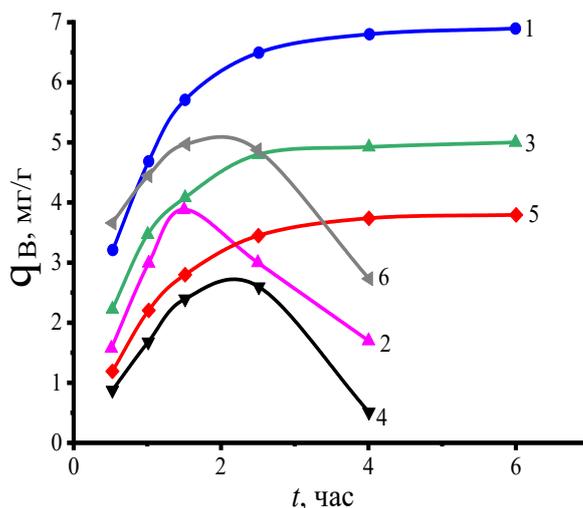
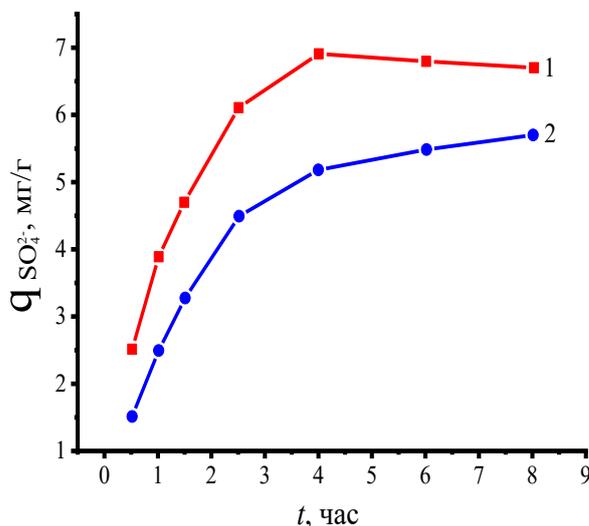


Рисунок 6 – Зависимость адсорбции SO_4^{2-} от времени на угле КМ-2 при воздействии ВИЭР (1) и без воздействия (2)

Рисунок 7 – Зависимость адсорбции бора от времени на углях КМ-2 (1,2); БАУ (3,4) и ДАК (5,6) при воздействии ВИЭР (2,4,6) и без воздействия (1,3,5)

В случае ионов SO_4^{2-} , повышение температуры, и воздействие ВИЭР может привести к разрушению гидратной оболочки этих ионов и, как следствие этого, к возрастанию величины их сорбции. В случае соединений бора активация ВИЭР и повышение температуры, по-видимому, могут разрушить крупные полиионы, в результате чего образуются мелкие ионы, которые более гидратированы, чем крупные, что и приводит к уменьшению их сорбции.

Полученные результаты показывают, что ВИЭР обработка может стать методом исследования механизма сорбции ионов на УМ.

Глава 6 посвящена исследованию кинетических закономерностей сорбции и электросорбции исследуемых ионов на различных АУ, изучение которых проводилось, главным образом (если не оговорено противоположное), в ограниченном объеме. В качестве примера приведены некоторые кинетические кривые сорбции ионов щелочных (Рисунок 8) и щелочноземельных (Рисунок 9) металлов на неполяризованных и поляризованных АУ.

В диффузионной области кинетика сорбции определяется двумя основными параметрами: коэффициентом массопереноса в жидкой фазе к

поверхности сорбента – β и коэффициентом внутренней диффузии – \bar{D} . Так как полученные нами кинетические кривые сорбции являются по сути интегральными кривыми, на которых трудно выделить участки с доминированием внешнедиффузионной, или внутридиффузионной кинетики, более адекватным подходом к описанию диффузионной кинетики будет использование уравнения модели смешанной диффузии, которая является наиболее общим подходом при теоретическом описании результатов кинетических экспериментов. Сложность этой модели в том, что она позволяет работать с аналитическими выражениями только для линейных изотерм.

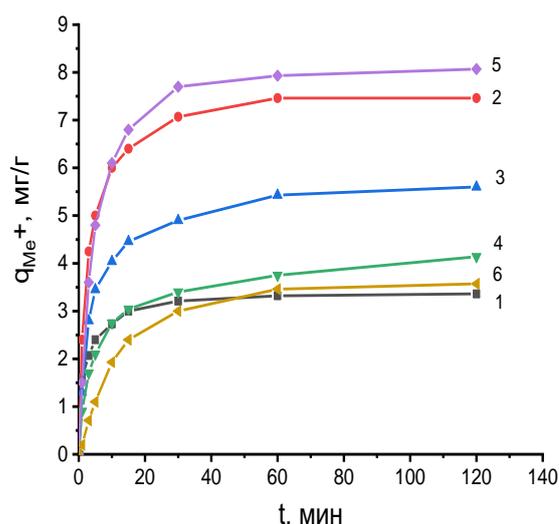


Рисунок 8 – Кинетические кривые сорбции ионов Rb^+ (1-3) и Cs^+ (4-6) на неполяризованных углях КМ-2 (1,4); ОКМ-2 (2,5), ФКМ-2 (3,6). $C_{Me^+} = 1100 \text{ мг/дм}^3$, $m_{AY} = 2 \text{ г}$, $V = 80 \text{ см}^3$

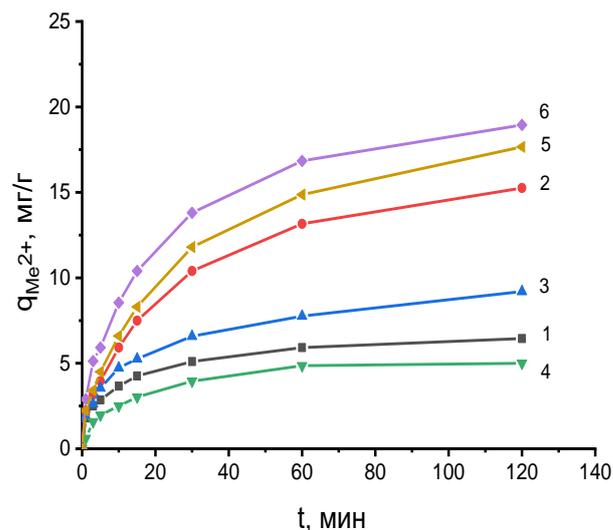


Рисунок 9 – Кинетические кривые сорбции ионов Ca^{2+} (1-3) и Sr^{2+} (4-6) на угле КМ-2: неполяризованном (1,4); катоднополяризованном (2,5) и аноднополяризованном (3,6) $C_{Me^{2+}} = 2000 \text{ мг/дм}^3$, $m_{AY} = 2 \text{ г}$, $V = 80 \text{ см}^3$

При линейной изотерме используемое уравнение имеет вид:

$$\frac{q^{(s)}(l/r, T)}{c_0 \Gamma} = 1 - \frac{2H_n r}{l} \sum_{i=1}^{\infty} \exp(-\alpha_i^2 T) \times \frac{\alpha_0^2 + (H_n - 1)^2}{\alpha_1^2 + H_n(H_n - 1)} \sin \alpha_i \sin \alpha_i \frac{l}{r} \quad (1),$$

где $H_n = \beta_n r / D_i \Gamma$; $\beta_n \neq \beta$, $\beta = \beta_{ns}$, для гранул в форме шара $s = 3/r$, следовательно

$\beta_n = \frac{\beta r}{3}$, тогда $H_n = \frac{\beta r^2}{3D\Gamma} = \frac{H}{3}$; T – безразмерное время; Γ – коэффициент

распределения; α_i – i -й корень трансцендентного уравнения $\alpha \text{ctg} \alpha + H_n - 1 = 0$

В решении уравнения (1) вместо H_n пользуются параметром H . Для того чтобы не проводить каждый раз расчеты с использованием сложных формул в виде сходящихся бесконечных рядов, использованы существующие библиотеки решений в графическом виде в большом диапазоне значений диффузионного

критерия от $N \gg 1$, когда кинетика процесса лимитируется внутренней диффузией, до $N \rightarrow 0$ для процессов, контролируемых внешней диффузией.

В работе, для определения кинетических параметров сорбции, использованы графические приемы, сводящиеся к построению экспериментальных кривых в координатах $\lg F - \lg t$ (где $F = q_t/q_e$, а t – время) с последующим сопоставлением их с семейством теоретических зависимостей $F = f(T, N)$ в координатах $\lg F - \lg T$, при этом $T = \frac{\beta \cdot t}{r}$; $N = \frac{\beta \cdot r^2}{D\Gamma}$ (r – радиус сорбента) – величина, позволяющая оценить стадию, определяющую скорость процесса

На Рисунке 10 приведены примеры таких графических сопоставлений.

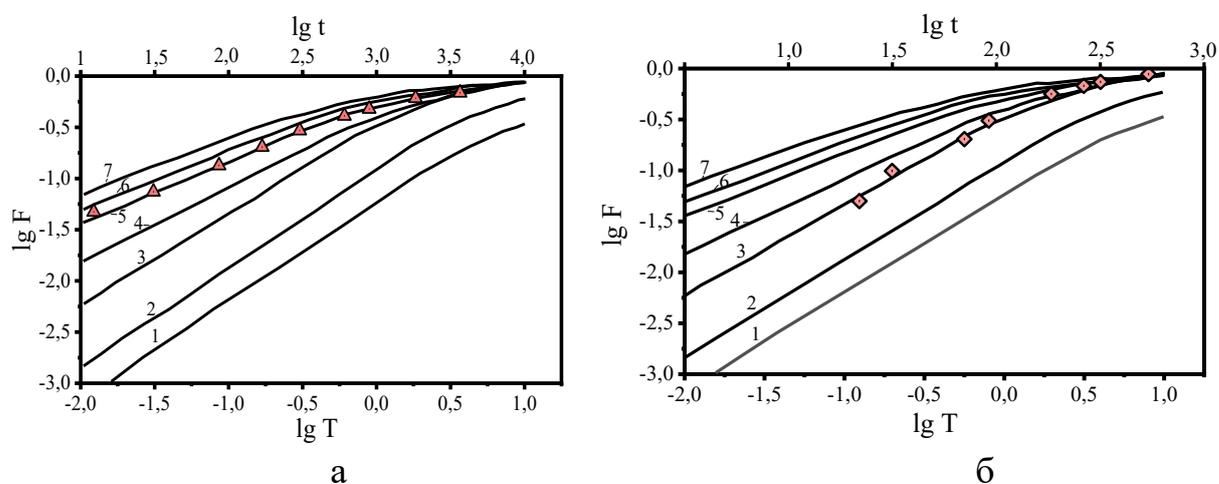


Рисунок 10 – Теоретические зависимости $F(N, T)$ при смешанно-диффузионной кинетике при значениях N : 1 – 1; 2 – 2; 3 – 8; 4 – 20; 5 – 63; 6 – 100; 7 – ∞ и экспериментальные данные: а – сорбция Cs^+ на аноднополяризованном угле ОКМ-2; б – сорбция Cs^+ на неполяризованном угле ОКМ-2

В Таблице 8, в качестве примера, приведены результаты определения диффузионных кинетических параметров сорбции ряда ионов щелочных и щелочноземельных металлов на неполяризованном и поляризованном угле КМ-2.

Исследования показали, что порядок величин \bar{D} для всех изученных ионов, как на неполяризованных, так и на поляризованных углях, лежит в пределах 10^{-8} - 10^{-6} cm^2/s , а коэффициенты внешнего массопереноса – в интервале значений 10^{-3} - 10^{-1} s^{-1} , которые зависят как от типа иона, так и от способа адсорбции. Катодная поляризация в большинстве случаев приводит к увеличению в несколько раз, а для некоторых ионов на порядок и более коэффициентов β , и в меньшей степени коэффициентов внутренней диффузии \bar{D} . В случае анодной поляризации определенных закономерностей изменения диффузионных кинетических параметров не наблюдается.

Таблица 8 – Диффузионные параметры адсорбции ионов щелочных и щелочноземельных металлов на неполяризованном и поляризованном угле КМ-2

Ион	β, c^{-1}	$\bar{D} \text{ см}^2/c$	H	Г
Сорбция на неполяризованном угле				
Rb ⁺	$5,89 \cdot 10^{-3}$	$2,75 \cdot 10^{-7}$	20	6,0
Cs ⁺	$2,08 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-7}$	100	11,5
Ca ²⁺	$5,44 \cdot 10^{-3}$	$8,88 \cdot 10^{-8}$	8	43,0
Sr ²⁺	$6,07 \cdot 10^{-3}$	$9,75 \cdot 10^{-8}$	20	17,5
Сорбция на катоднополяризованном угле				
Rb ⁺	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$7,00 \cdot 10^{-6}$	1	9,2
Cs ⁺	$5,72 \cdot 10^{-2}$	$5,82 \cdot 10^{-7}$	20	27,6
Ca ²⁺	$4,68 \cdot 10^{-2}$	$3,99 \cdot 10^{-7}$	8	82,5
Sr ²⁺	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-7}$	2	43,5
Сорбция на аноднополяризованном угле				
Rb ⁺	$1,89 \cdot 10^{-1}$	$2,62 \cdot 10^{-6}$	20	20,3
Cs ⁺	$6,08 \cdot 10^{-2}$	$7,79 \cdot 10^{-7}$	20	22,3
Ca ²⁺	$6,17 \cdot 10^{-3}$	$2,17 \cdot 10^{-7}$	8	20,0
Sr ²⁺	$3,38 \cdot 10^{-2}$	$7,91 \cdot 10^{-8}$	20	120,0

Можно отметить два фактора фундаментального характера, затрудняющих создание адекватной количественной теории гетерогенных систем: пространственная неоднородность и многофазность системы. Особенности пространственной структуры проявляются в том, что их описание в рамках представлений евклидовой геометрии оказывается ограниченным и требует привлечения представлений геометрии дробной размерности.

Своеобразие процесса сорбции в том, что состояние твердой фазы при этом существенно меняется таким образом, что сами кинетические коэффициенты становятся сложными функционалами от искомых решений, а задача – нелинейной. Поэтому подходом к описанию диффузионной кинетики может стать использование дифференциальных уравнений в дробных производных.

Предлагаемое нами уравнение внутридиффузионной кинетики в дробных производных имеет вид:

$$\frac{\partial^\alpha \tilde{C}(\tau)}{\partial \tau^\alpha} = 1 - \tilde{C}(\tau) \quad (2),$$

где $\tilde{C}(\tau) = C(\tau)/C_0$, $\tau = t/t_0$, t_0 – характерное время, $t_0 = l_{эф}^2 / (\pi^2 D_{эф})$, здесь $l_{эф}$ – эффективный размер зерен, α – показатель дробной производной, $D_{эф}$ – эффективный внутридиффузионный коэффициент, а C_0 – концентрация насыщения твердой фазы. Начальное условие $\tilde{C}(\tau = 0) = 0$.

Область изменения α в (2) может быть $n < \alpha \leq n+1$, где $n = 0, 1, 2, \dots$

Решение уравнения (2) зависит как от начальных условий, так и значения параметра α . Для $0 < \alpha \leq 1$ имеем:

$$C(\tau) = C_0[1 - E_{\alpha,1}(-\tau^\alpha)] \quad (3),$$

где $E_{\alpha,\beta}(\xi)$ – функция Миттаг-Леффлера.

При объяснении экспериментальных данных в (3) имеются два подгоночных параметра: t_0 и α , разница между которыми состоит в том, что, если при изменении t_0 вид решения не меняется, то при изменении α изменяется функциональный вид решения. При $\alpha = 1$ имеем:

$$E_{1,1}(-\tau) = \exp(-\tau) \quad C(\tau) = C_0(1 - \exp(-\tau)) \quad (4).$$

В случае $\alpha = 0,5$ имеем: $E_{1/2,1}(-\tau^{1/2}) = \exp(\tau)[1 - \operatorname{erf}(\tau^{1/2})]$ и решение уравнения (3) принимает вид:

$$C(\tau) = C_0[1 - \exp(\tau)\operatorname{erfc}(\tau^{1/2})] \quad (5).$$

Изменение функционального вида решения при переходе от (4) к (5) соответствует изменению состояния и свойств вещества.

При $1 < \alpha \leq 2$ имеем:

$$C(\tau) = C_0[1 - E_{\alpha,1}(-\tau^\alpha)] - A\tau^{\alpha-1}E_{\alpha,\alpha}(-\tau^\alpha) \quad (6).$$

Решение уравнения (6), кроме начального условия $\tilde{C}(\tau = 0) = 0$ удовлетворяет еще одному условию:

$$\frac{d^{\alpha-1}}{d\tau^{\alpha-1}} C(\tau) \Big|_{\tau=0} = -A \quad (7).$$

Результаты численного решения уравнения (3) позволяют подобрать, для каждого иона, оптимальные значения α и t_0 , удовлетворительно описывающие экспериментальные данные по адсорбции ионов. Для адсорбции ионов на поляризованных углях (например, для электросорбции ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} на АУ КМ-2) кривые сорбции адекватно описываются уравнением (6) с использованием условия (7) при изменении α в интервале от 1 до 2. В ряде случаев, для объяснения экспериментальных данных необходимо ввести изменение α во времени. На Рисунках 11 и 12 в качестве примера приведены зависимости α от t при адсорбции ионов ЩЗМ на неполяризованном (Рисунок 11) и на аноднополяризованном (Рисунок 12) угле КМ-2, из которых видно существенное различие в кинетике сорбции данных ионов на начальной стадии сорбции.

Примечательно, что вблизи значений времен, при которых имеет место резкое изменение α (Рисунок 12), визуально наблюдалось разрушение анода (начиная с 95 ч – для Sr^{2+} и 120 ч - для Ca^{2+}), что свидетельствует о том, что параметр α является не простым подгоночным параметром.

Множество решений дифференциальных уравнений дробного порядка используется как базисная система функций для параметрического представления экспериментально установленных временных зависимостей производной от времени и параметров теории.

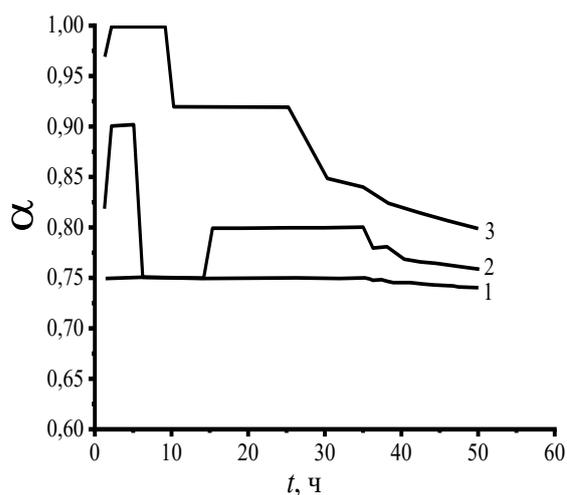


Рисунок 11 – Зависимость α от времени для неполяризованного угля КМ-2 при адсорбции Ca^{2+} (1), Sr^{2+} (2), Mg^{2+} (3)

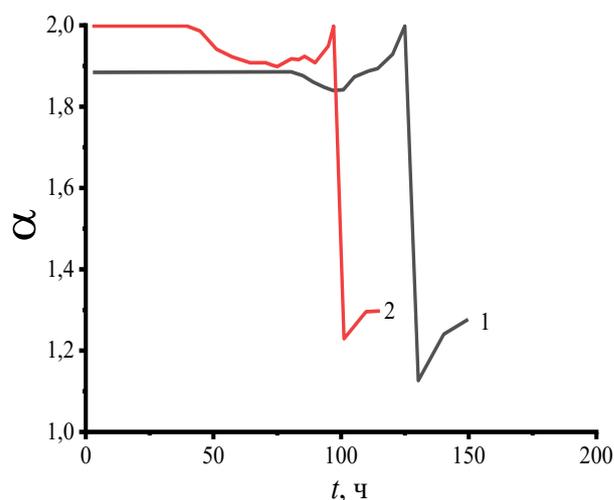


Рисунок 12 – Зависимости α от времени для аноднополяризованного угля КМ-2 при адсорбции Ca^{2+} (1) и Sr^{2+} (2)

Предлагаемый подход позволяет из интегральных данных восстановить информацию микроскопического уровня; в нашем случае удалось восстановить коэффициент диффузии (Таблица 9).

Таблица 9 – Коэффициенты диффузии катионов на неполяризованном и поляризованном угле КМ-2

Ион	Условия сорбции	Коэффициент диффузии (\bar{D}_i), $\text{см}^2/\text{с}$
Rb^+	Без поляризации	$2,64 \cdot 10^{-8}$
Cs^+	“-“	$1,98 \cdot 10^{-8}$
Ca^{2+}	“-“	$1,58 \cdot 10^{-8}$
Sr^{2+}	“-“	$1,22 \cdot 10^{-8}$
Ca^{2+}	катод	$1,67 \cdot 10^{-9}$
Ca^{2+}	анод	$1,06 \cdot 10^{-9}$
Sr^{2+}	катод	$1,1510^{-9}$
Sr^{2+}	анод	$1,3810^{-9}$

Переход к дробным производным фактически означает принципиально новый способ количественного описания нелокальных по времени и пространству процессов. Данный подход позволяет адекватно описать кинетику сорбции в большом диапазоне концентраций.

Экспериментальные данные обработаны также по уравнениям псевдо-первого (8) и псевдо-второго (9) порядков, используемым для описания химической кинетики:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (8), \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9),$$

где q_e и q_t – величина равновесной сорбции и величина сорбции в момент времени t соответственно (мг/г), а k_1 (мин^{-1}) и k_2 ($\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) – константы

скорости псевдо-первого и псевдо-второго порядков; некоторые результаты приведены в Таблице 10.

Сравнение результатов использования моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков для описания кинетики сорбции исследуемых ионов показывает, что в большинстве случаев уравнение псевдо-второго порядка позволяет описать экспериментальные данные с более высокими коэффициентами детерминации R^2 и лучшим совпадением значения q_e с экспериментальными данными.

Таблица 10 – Кинетические параметры реакции псевдо-первого и псевдо-второго порядков для сорбции некоторых катионов и анионов на неполяризованных и поляризованных АУ при температуре 25° С

Ион	АУ	Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок			$q_{\text{эксп}}$, мг/г
		k_1 , мин ⁻¹	$q_{\text{расч}}$, мг/г	R^2	k_2 , г/мг·мин	$q_{\text{расч}}$, мг/г	R^2	
Сорбция на неполяризованных углях								
Rb ⁺	КМ-2	$1,06 \cdot 10^{-1}$	4,0	0,990	$6,62 \cdot 10^{-2}$	3,3	0,999	3,3
Cs ⁺	-“-	$7,30 \cdot 10^{-2}$	3,3	0,906	$3,78 \cdot 10^{-2}$	4,5	0,999	4,4
Ca ²⁺	-“-	$6,90 \cdot 10^{-3}$	9,3	0,986	$3,00 \cdot 10^{-3}$	11,5	0,985	9,2
Sr ²⁺	-“-	$9,40 \cdot 10^{-3}$	7,8	0,982	$1,00 \cdot 10^{-3}$	7,8	0,997	6,3
Rb ⁺	ОКМ-2	$9,90 \cdot 10^{-2}$	4,5	0,987	$6,21 \cdot 10^{-2}$	7,6	1,000	7,4
Cs ⁺		$9,37 \cdot 10^{-3}$	5,7	0,968	$4,30 \cdot 10^{-2}$	8,1	0,999	8,1
Rb ⁺	ФКМ-2	$4,19 \cdot 10^{-2}$	3,2	0,937	$4,18 \cdot 10^{-2}$	5,89	0,999	5,8
Cs ⁺		$5,08 \cdot 10^{-2}$	3,4	0,976	$2,70 \cdot 10^{-2}$	4,0	0,999	3,9
SO ₄ ²⁻	КМ-2	$1,31 \cdot 10^{-2}$	6,2	0,996	$1,71 \cdot 10^{-3}$	6,7	0,998	5,4
Сорбция на катоднополяризованных углях								
Rb ⁺	КМ-2	$4,60 \cdot 10^{-2}$	3,9	0,925	$3,09 \cdot 10^{-2}$	6,7	0,999	6,6
Cs ⁺	-“-	$4,44 \cdot 10^{-2}$	12,1	0,965	$7,42 \cdot 10^{-3}$	16,3	0,999	15,7
Ca ²⁺	-“-	$4,80 \cdot 10^{-3}$	13,5	0,976	$1,20 \cdot 10^{-2}$	17,5	0,998	15,8
Sr ²⁺	-“-	$5,80 \cdot 10^{-3}$	13,6	0,994	$9,09 \cdot 10^{-4}$	22,4	0,995	18,3
Rb ⁺	ОКМ-2	$5,96 \cdot 10^{-2}$	9,2	0,966	$1,44 \cdot 10^{-2}$	11,2	0,999	11,5
Cs ⁺		$1,31 \cdot 10^{-1}$	8,6	0,980	$3,67 \cdot 10^{-2}$	13,1	0,999	12,9
Rb ⁺	ФКМ-2	$1,93 \cdot 10^{-2}$	8,8	0,991	$3,38 \cdot 10^{-3}$	10,7	0,998	9,9
Cs ⁺		$2,14 \cdot 10^{-2}$	10,5	0,971	$5,18 \cdot 10^{-3}$	14,3	0,999	13,9
SO ₄ ²⁻	КМ-2	$1,34 \cdot 10^{-2}$	10,1	0,968	$6,38 \cdot 10^{-4}$	9,1	0,896	9,2
Сорбция на аноднополяризованных углях								
Rb ⁺	КМ-2	$3,39 \cdot 10^{-2}$	3,2	0,982	$3,85 \cdot 10^{-2}$	7,5	0,999	7,4
Cs ⁺	-“-	$2,37 \cdot 10^{-2}$	6,9	0,957	$1,08 \cdot 10^{-2}$	12,4	0,999	12,2
Ca ²⁺	-“-	$1,34 \cdot 10^{-2}$	12,9	0,990	$3,00 \cdot 10^{-4}$	18,4	0,968	10,2
Sr ²⁺	-“-	$1,31 \cdot 10^{-2}$	21,6	0,987	$2,91 \cdot 10^{-4}$	26,5	0,995	19,2
Rb ⁺	ОКМ-2	$5,78 \cdot 10^{-2}$	5,4	0,982	$3,15 \cdot 10^{-2}$	9,8	0,999	9,7
Cs ⁺		$5,25 \cdot 10^{-2}$	7,9	0,978	$1,58 \cdot 10^{-2}$	11,2	0,999	11,0

Подчинение кинетики сорбции уравнению псевдо-второго порядка не всегда может свидетельствовать о том, что имеет место химическая кинетика. Когда мы имеем дело с непостоянными граничными условиями массопереноса

(такие условия возникают при проведении процесса сорбции в ограниченном объеме, когда в ходе массопереноса существенным образом меняется концентрация сорбируемого компонента в растворе), возникает возможность неоднозначного понимания диффузионных процессов.

Мы попытались продемонстрировать в теории и эксперименте, почему при определенных упрощениях нелинейные кинетические уравнения с непостоянными граничными условиями сводятся к общим видам разностных кинетических уравнений первого и второго порядков.

В общем виде уравнение диффузионной кинетики для ограниченного объема с учетом материального баланса может быть записано следующим образом:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_I \left[f(c_0 - q_t \frac{\omega}{V}) - q_t \right] \quad (10).$$

где q_t – текущая концентрация компонента в сорбенте; k_I – коэффициент массопереноса; c_0 – исходная концентрация компонента в растворе; ω – объем или масса гранул сорбента; V – объем раствора.

Уравнение (10) является следствием линейного разностного уравнения Тихонова-Глюкауфа в приложении к эксперименту в ограниченном объеме. Показано, что, если адсорбционное равновесие в системе подчиняется линейной изотерме, то (10) сводится к (11):

$$\frac{dq_t}{dt} \approx k_I \left(1 + \frac{\omega q_e}{V c_0} \right) \left[\frac{q_e}{1 + q_e \omega / (V c_0)} - q_t \right] = k_I^* (q_{e,I}^* - q_t) \quad (11).$$

При этом (11) с учетом параметров интегрируется в виде: $\ln(1 - q_t / q_{e,I}^*) = -k_I^* t$.

Если равновесие в системе подчиняется уравнению Ленгмюра, то уравнение (10) сводится к (12):

$$\frac{dq_t}{dt} \approx k_I^* (q_e^* - q_t) + k_{II}^* (q_e^{**} - q_t)^2 \quad (12).$$

Сделанный анализ позволил прийти к следующим значениям параметров:

$$k_I^* = k_I \left[1 + \frac{q_e \omega (3 - 4Ac_0)}{7Vc_0} \right] \quad (13), \quad q_e^* = \frac{q_e}{49} \left[\frac{49 - 4(1 + Ac_0)^2 \frac{q_\Sigma \omega}{Vc_0}}{1 + \frac{q_e \omega (3 - 4Ac_0)}{7Vc_0}} \right] \quad (14),$$

$$k_{II}^* = \frac{k_I q_e \omega}{q_\Sigma V c_0} \quad (15), \quad q_e^{**} = \frac{2q_\Sigma}{7} (1 + Ac_0) = \frac{2q_e}{7} \frac{(1 + Ac_0)^2}{Ac_0} \quad (16).$$

A – константа уравнения Ленгмюра. Соотношение (12) сводится к приближенному уравнению псевдо-второго порядка $\frac{dq_t}{dt} \approx k_{II}^* (\langle q_e^{**} \rangle - q_t)^2$ с фиксированным равновесным параметром:

$$\langle q_e^{**} \rangle = \frac{4(q_e^{**} - q_e^*)q_e^*}{q_e^{**}} \quad (17).$$

Уравнение (17) интегрируется и линеаризуется в форме:

$$t/q_t = 1/(k_{II}^* \langle q_e^{**} \rangle^2) + t/\langle q_e^{**} \rangle$$

Определен критерий, при котором возможны все сделанные приближения:

$$KR_L = \frac{V(1 + Ac_0)}{5A\omega q_e} \quad (18).$$

Апробация предложенных моделей осуществлена с помощью сравнения расчетных параметров с данными, полученными в кинетических экспериментах для процессов сорбции и электросорбции исследуемых ионов на различных АУ. В Таблицах 11 и 12 в качестве примеров приведены некоторые системы, равновесие в которых хорошо описывается уравнением Ленгмюра, а экспериментальные результаты по кинетике сорбции описываются уравнением псевдо-второго порядка с высокими коэффициентами детерминации, исходные концентрации растворов, при которых выполнялись кинетические исследования, попадали в нелинейную область изотермы.

Данные по равновесной емкости активированных углей, представленные в столбце 3 Таблицы 11, характеризуют насыщение материала по целевому компоненту при его максимальной концентрации в растворе. Можно считать, что $q_{\max} \approx q_{\Sigma}$. Данные в столбце 4 относятся к значениям равновесной емкости сорбентов при концентрации, равной концентрации в исходном растворе в кинетических экспериментах. Они хорошо совпадают с приведенными в столбцах 6 и 7 равновесными коэффициентами, полученными при обработке результатов кинетических экспериментов по уравнениям псевдо-первого и псевдо-второго порядков, соответственно. В то же время, значения соотношений кинетических коэффициентов, взятых в одинаковых размерностях, представляются завышенными, учитывая условие: $k_{II}^* q_e^{**} \leq k_I^*$.

Параметры, которые можно сравнивать, выделены. Видно, что за редким исключением расчетные значения q_e совпадают с экспериментальными значениями, полученными по изотермам, не хуже, чем приведенные в Таблице 11 данные кинетических экспериментов. Что касается несовпадения безразмерных параметров, найденных на основе кинетических коэффициентов, то более правильно использовать расчетные величины (столбец 7 в Таблице 12), которые не противоречат физическому смыслу взаимоотношений между уравнениями разного порядка, в отличие от экспериментальных данных (столбец 8 в Таблице 11), которые трудно получить с приемлемой точностью.

Таблица 11 – Равновесные и кинетические характеристики углей, полученные в экспериментах в ограниченном объеме: $V = 8 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3$, $\omega_m = 2 \text{ г}$

Сорбент-ион (кп, ап – при катодн., анодн. поляризации, бп – без поляр.)	c_0 , мг/дм ³	Равновесие по Ленгмюру			Кинетика псевдо-1-го и 2-го поряд.		
		q_s , мг/г	q_e , мг/г	A, дм ³ /мг	1 поряд.	2 поряд.	$k_{II}^* q_e^{**} / k_I^*$
					q_e^* , мг/г	q_e^{**} , мг/г	
1	2	3	4	5	6	7	8
КМ-2-Rb (бп)	$1,0 \cdot 10^3$	3,4	3,1	$1,6 \cdot 10^{-3}$	4,0	3,3	2,1
КМ-2-Ca (бп)	$2,5 \cdot 10^3$	15,8	9,2	$1,0 \cdot 10^{-3}$	9,3	11,5	4,9
КМ-2-Sr (бп)	$2,5 \cdot 10^3$	11,5	6,3	$6,0 \cdot 10^{-4}$	7,8	7,9	0,9
ОКМ-2-Rb (кп)	$1,0 \cdot 10^3$	11,0	9,9	$2,0 \cdot 10^{-3}$	9,2	11,2	2,6
ОКМ-2-Cs (кп)	$1,0 \cdot 10^3$	17,5	11,9	$1,8 \cdot 10^{-3}$	8,6	13,1	3,7
КМ-2-Ca (кп)	$2,5 \cdot 10^3$	27,0	21,4	$1,8 \cdot 10^{-3}$	13,5	17,5	43,8
КМ-2-SO ₄ (кп)	$3,0 \cdot 10^3$	11,7	9,1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	-	9,1	-
КМ-2-Rb (ап)	$1,0 \cdot 10^3$	10,6	7,6	$2,3 \cdot 10^{-3}$	3,2	7,5	8,3
ОКМ-2-Rb (ап)	$1,0 \cdot 10^3$	22,2	9,7	$6,0 \cdot 10^{-4}$	5,4	9,8	5,4
КМ-2-Cs (ап)	$1,0 \cdot 10^3$	12,1	9,5	$1,5 \cdot 10^{-3}$	6,9	12,4	5,7
ФКМ-2-Cs (ап)	$1,0 \cdot 10^3$	8,0	7,1	$2,2 \cdot 10^{-3}$	8,2	8,6	2,2
КМ-2-Ca (ап)	$2,5 \cdot 10^3$	16,3	13,2	$1,1 \cdot 10^{-3}$	12,9	18,4	4,0

Таблица 12 – Расчетные данные по кинетике сорбции на исследованных АУ

Сорбент-ион	KR_L (по (11))	q_{eI}^* (по (4))	q_{e}^* (по (7))	q_{e}^{**} (по (9))	$\langle q_e^{**} \rangle$ (по (10))	$k_{II}^* q_e^{**} / k_I^*$ (6,8,9)
1	2	3	4	5	6	7
КМ-2-Rb (бп)	5,9	2,1	2,1	2,6	1,7	0,04
КМ-2-Ca (бп)	2,4	10,3	11,0	15,8	13,4	0,14
КМ-2-Sr (бп)	4,9	6,4	6,6	8,5	6,0	0,07
ОКМ-2-Rb (кп)	1,5	6,8	6,7	9,4	7,8	0,21
ОКМ-2-Cs (кп)	1,2	8,5	9,3	14,0	12,5	0,26
КМ-2-Ca (кп)	1,1	18,9	15,1	42,4	38,9	0,71
КМ-2-SO ₄ (кп)	3,5	8,5	8,8	13,4	12,1	0,10
КМ-2-Rb (ап)	1,5	6,5	7,1	10,0	8,2	0,22
ОКМ-2-Rb (ап)	2,3	7,7	8,2	10,2	6,4	0,11
КМ-2-Cs (ап)	2,0	5,7	6,8	8,6	5,7	0,14
ФКМ-2-Cs (ап)	1,6	6,0	6,8	7,4	2,2	0,19

КМ-2-Са (ап)	2,1	11,7	14,4	17,6	10,5	0,18
--------------	-----	-------------	------	------	-------------	------

Показано, что результаты кинетических экспериментов могут описываться моделями кинетики псевдо-первого или псевдо-второго порядка, выведенными из нелинейного уравнения массопереноса для процессов в ограниченном объеме. Это означает, что на основании возможности такого описания нельзя сделать выводы о лимитирующих кинетических механизмах.

В Таблице 12 представлены расчетные значения параметров, которые ожидаются (в соответствии с приведенными выше соотношениями) для различных кинетических моделей: псевдо-первого порядка (столбец 3), псевдо-второго порядка (столбец 6), а также комбинированной модели в виде суммы уравнений для первого и второго порядков (столбцы 4 и 5).

Следует отметить, что зависимости $t/q - t$ настолько хорошо линейризуются, что нарушения линейности чрезвычайно редки. Существуют работы, в которых показано, что любое нарушение линейности, имеющее место на начальном участке зависимостей, описываемых уравнением псевдо-второго порядка, свидетельствует о неоднородности поверхности сорбента, на котором протекает сорбция.

Результатом анализа большого количества сорбционных систем стала предложенная в литературе классификация, основанная на предположении о существовании на поверхности сорбента двух энергетически различных мест адсорбции (α и β), отличающихся начальной скоростью адсорбции ($r_{0,\alpha}$ и $r_{0,\beta}$) и равновесными величинами сорбции на этих центрах ($q_{e,\alpha}$ и $q_{e,\beta}$). Выявлено пять классов зависимостей типа $t/q - t$. Вместе с тем, в реальных экспериментах, осуществляемых в конечном объеме раствора, из-за неизбежных экспериментальных ошибок работа в начальных участках кинетических кривых затруднена. Нами определена максимальная относительная погрешность экспериментального определения зависимости t/q от t (уравнение (19)), приведенная на Рисунке 10:

$$\frac{\Delta(t/q)}{(t/q)} \approx 2 \frac{\Delta C}{C} \left(\frac{C_0}{(C_0 - C_t)} \right) \quad (19), \quad \text{или} \quad \frac{\Delta(t/q)}{(t/q)} \cdot 100\% \approx 2 \cdot (3\%) \cdot \left(\frac{C_0}{(C_0 - C_t)} \right) \quad (20).$$

Таким образом, ошибки, имеющие место на этом начальном участке, не позволяют использовать эту очень привлекательную концепцию без учета особенностей эксперимента.

Нами был изменен подход к анализу неоднородности поверхности, предложенный автором, с учетом возможности экспериментов с точки зрения достижимой точности. Приняв, что на поверхности адсорбента имеется два типа центров (α и β), адсорбция на которых подчиняется модели псевдо-второго порядка, является независимой и подчиняющейся изотерме Ленгмюра, кинетическое уравнение может быть представлено суммой частных кинетических уравнений для центров α и β :

$$\frac{dq_{e,S}}{dt} = k_a(q_{e,a} - q_{t,a})^2 + k_b(q_{e,b} - q_{t,b})^2 \quad (21).$$

Интегрирование уравнения (21) дает:

$$q_{t,\Sigma} = \frac{k_{\alpha}q_{e,\alpha}^2 t}{1 + k_{\alpha}q_{e,\alpha} t} + \frac{k_{\beta}q_{e,\beta}^2 t}{1 + k_{\beta}q_{e,\beta} t} \quad (22).$$

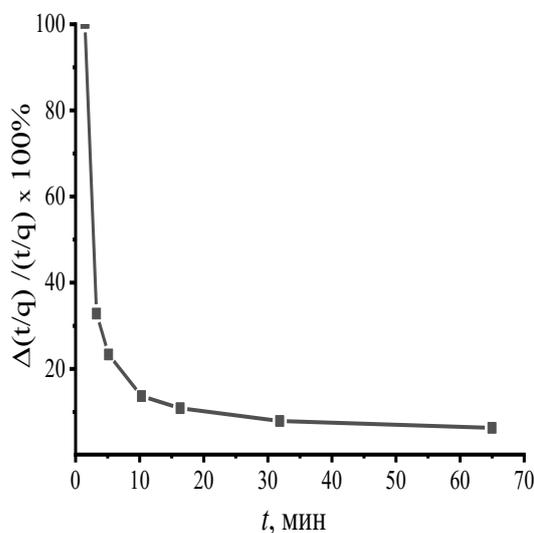


Рисунок 10 – Относительные ошибки при $m = 2$ г, $V = 0,2$ дм³, $C_0 = 100$ мг/дм³

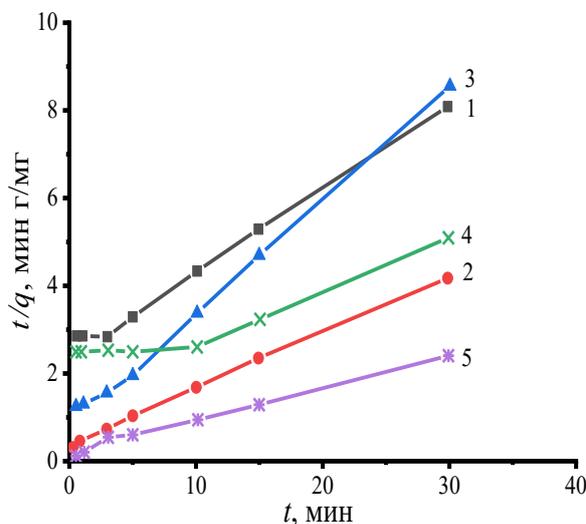


Рисунок 11 – Зависимость t/q от времени сорбции Rb^+ (1,2) и Cs^+ (3-5) на разных поляризованных и неполяризованных АУ. Кривые 1,2,5 принадлежат к Типу 1; Кривая 3 – к Типу 2, а кривая 4 – к Типу 3

На основании уравнения (22) нами выявлены 3 различных типа зависимостей $t/q - t$, а именно:

- тип 1: $k_{\alpha}q_{e,\alpha} \approx k_{\beta}q_{e,\beta}$ (при различных соотношениях констант k_{α} , k_{β} и $q_{e,\alpha}$, $q_{e,\beta}$, например, $k_{\alpha} > k_{\beta}$ и $q_{e,\alpha} < q_{e,\beta}$);
- тип 2. $k_{\alpha}q_{e,\alpha} > k_{\beta}q_{e,\beta}$;
- тип 3. $k_{\alpha}q_{e,\alpha} \gg k_{\beta}q_{e,\beta}$, $q_{e,\alpha} \geq q_{e,\beta}$.

Принадлежность к тому, или иному типу проявляется на форме начальных участков зависимостей $t/q - t$ (Рисунок 11).

Условие, записанное нами, является достаточно общим, с его использованием удастся сравнивать не отдельные параметры, а их сочетания. Оно также более корректное, так как дает возможность исключить неопределенный параметр $\gamma_{0,\beta}$, не входящий в модель псевдо-второго порядка.

В Таблицах 13 и 14 приведены результаты анализа по кинетике сорбции некоторых ионов на неполяризованных и поляризованных АУ с целью определить принадлежность к тому, или иному, предложенному нами типу зависимости t/q_t от t .

Из Таблицы 13 видно, что в большинстве случаев исследуемые системы, по типу зависимости $t/q_t - t$, могут быть отнесены к предложенному нами типу

1. Кроме того, проведенный анализ показал, что в отдельных случаях поляризация меняет тип зависимости $t/q_t - t$.

Таблица 13– Влияние условий сорбции, проведенной при температуре 25° С на тип зависимости $t/q_t - t$

АУ	Ион	Условия адсорбции	Отличительные условия	Тип зависимости $t/q_t - t$	
				25° С	65° С
КМ-2 -“- -“- -“- -“- -“- -“- -“-	Rb ⁺	без поляризац.	$k_{\alpha q_e, \alpha} \approx k_{\beta q_e, \beta}$	1	1
	-“-	поляризация	$k_{\alpha q_e, \alpha} \approx k_{\beta q_e, \beta}$	1	1
	Cs ⁺	без поляризац.	$k_{\alpha q_e, \alpha} > k_{\beta q_e, \beta}$	2	2
	-“-	поляризация	$k_{\alpha q_e, \alpha} \gg k_{\beta q_e, \beta}$	3	3
	Ca ²⁺	без поляризац.	$k_{\alpha q_e, \alpha} \gg k_{\beta q_e, \beta}$	3	3
	-“-	поляризация	$k_{\alpha q_e, \alpha} \approx k_{\beta q_e, \beta}$	1	1
	Sr ²⁺	без поляризац.	$k_{\alpha q_e, \alpha} \approx k_{\beta q_e, \beta}$	1	1
	-“-	поляризация	$k_{\alpha q_e, \alpha} > k_{\beta q_e, \beta}$	2	2
ОКМ-2 -“- -“- -“-	SO ₄ ²⁻	без поляризац.	$k_{\alpha q_e, \alpha} \approx k_{\beta q_e, \beta}$	1	1
	-“-	поляризация	$k_{\alpha q_e, \alpha} \approx k_{\beta q_e, \beta}$	1	1
	Rb ⁺	без поляризац.	$k_{\alpha q_e, \alpha} \approx k_{\beta q_e, \beta}$	1	1
	-“-	поляризация	$k_{\alpha q_e, \alpha} \approx k_{\beta q_e, \beta}$	1	1
ФКМ-2 -“- -“- -“-	Cs ⁺	без поляризац.	$k_{\alpha q_e, \alpha} \approx k_{\beta q_e, \beta}$	1	1
	-“-	поляризация	$k_{\alpha q_e, \alpha} \approx k_{\beta q_e, \beta}$	1	1
	Rb ⁺	без поляризац.	$k_{\alpha q_e, \alpha} > k_{\beta q_e, \beta}$	2	2
	-“-	поляризация	$k_{\alpha q_e, \alpha} \approx k_{\beta q_e, \beta}$	1	1

Таблица 14 – Влияние температуры на тип зависимости $t/q_t - t$

АУ	Ион	Условия адсорбции	Тип зависимости $t/q_t - t$	
			25° С	65° С
КМ-2 -“-	Rb ⁺	без поляризац.	1	2
	Cs ⁺	-“-	2	1
ОКМ-2 -“-	Rb ⁺	-“-	1	2
	Cs ⁺	-“-	1	2
ФКМ-2 -“-	Rb ⁺	-“-	1	1
	Cs ⁺	-“-	1	3
КМ-2 -“-	Rb ⁺	поляризация.	1	1
	Cs ⁺	-“-	3	3
ОКМ-2 -“-	Rb ⁺	-“-	1	1
	Cs ⁺	-“-	1	1
ФКМ-2 -“-	Rb ⁺	-“-	2	1
	Cs ⁺	-“-	1	1

Данные Таблицы 14 свидетельствуют о том, что на неполяризованных углях изменение температуры (с 25° С до 65° С) меняет тип зависимости $t/q_t - t$, исключение составляет только система Rb⁺/ФКМ-2. На поляризованных углях, напротив, изменение температуры с 25° С до 65° С не меняет тип зависимости $t/q_t - t$ (исключение составляет также система Rb⁺/ФКМ-2).

Седьмая глава посвящена исследованию электрохимического поведения компактных углеродных материалов в растворах солей щелочных и щелочноземельных металлов, а также в растворах, содержащих сульфат-ионы. В качестве электродов использованы углеродные образцы, полученные прессованием коксопековой композиции с последующей обработкой ее при температурах 1200-2500° С (ТТО). Образцы 1200, 1300, 1700, 2100 и 2500.

Сорбированные на компактных углеродных материалах ионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также сульфат-ионы влияют на поляризационную емкость исследуемых образцов, в большей степени такое влияние проявляется на образцах 1200, 1300, имеющих менее упорядоченную структуру. Проведенные исследования показали также, что как катионы щелочных и щелочноземельных металлов, так и сульфат-ионы, специфически адсорбируясь, влияют на анодный и катодный процессы на компактных углеродных материалах.

ВЫВОДЫ

1. Исследованиями текстуры, структурных, физико-химических и сорбционных свойств исходных и модифицированных различными способами (химическим и электрохимическим) активированных углей показало, что электрохимическая обработка позволяет получить более эффективные сорбенты по изученным ионам по сравнению с другими способами модифицирования. На основании полученных систематических данных по влиянию электрохимической обработки углей на качественный и количественный состав их поверхностных функциональных групп установлено, что в зависимости от условий (плотность тока, рН раствора, время воздействия) катодная поляризация приводит к частичному, или полному восстановлению кислотных поверхностных групп и наработке поверхностных групп, проявляющих основной характер. Обнаружено, при анодной поляризации поверхности углей наряду с окислением уже имеющихся групп (главным образом, карбоксильных) происходит наработка новых кислотных групп (преимущественно фенольных и лактонных), что приводит к количественному и качественному изменению кислотных групп.

2. Выявлены закономерности сорбции и электросорбции ионов щелочных и щелочноземельных металлов на различных активированных углях. Обнаружено значительное увеличение сорбционных емкостей поляризованных углей по данным ионам по сравнению с неполяризованными. Определено участие поверхностных функциональных групп в сорбции и электросорбции исследуемых ионов.

Впервые при анодной поляризации активированного угля КМ-2 обнаружена аномально высокая сорбционная емкость данного угля по ионам Sr^{2+} .

Установлена возможность эффективного извлечения Li^+ из геотермальной воды Берикейского месторождения Республики Дагестан сорбентом, полученным иммобилизацией $\text{Al}(\text{OH})_3$ в порах активированного угля ДАК

Установлены закономерности адсорбции соединений бора и сульфат-ионов на неполяризованных и поляризованных активированных углях. Обнаружено многократное увеличение сорбционных емкостей катоднополяризованных углей как по бору, так и по сульфат-ионам, зависящее от природы угля.

Предложен механизм воздействия высоковольтного импульсного электрического разряда (ВИЭР) на сорбцию катионов и анионов на различных активированных углях. Установлено, что ВИЭР активацией системы АУ-ионный раствор можно управлять процессом сорбции ионов, увеличивая, или уменьшая их сорбционные емкости.

3. Анализ экспериментальных результатов по кинетике сорбции и электросорбции в статических условиях исследуемых ионов, проведенный с использованием уравнений диффузионной кинетики, показал, что данные процессы протекают в смешанно-диффузионном режиме. Установлено, что соотношение внешней и внутренней диффузии в смешанно-диффузионном механизме зависит от вида угля, типа иона, знака поляризации.

С помощью формализма интегро-дифференцирования дробного порядка предложено обобщенное уравнение кинетики сорбции, получен новый класс решений, учитывающих эффекты памяти. Экспериментальные данные по кинетике сорбции представлены в виде параметрического разложения в базисе решений дифференциальных уравнений дробного порядка, что позволило описать динамику изменения состояния вещества и коэффициент диффузии ионов в сорбенте.

Предложено обоснование моделей формальной кинетики для сорбционных процессов в ограниченном объеме.

Впервые обоснована возможность использования кинетических уравнений псевдо-первого порядка для описания диффузионных и хемосорбционных процессов при линейной изотерме, и псевдо-второго порядка для описания хемосорбционных и диффузионных процессов при нелинейной изотерме на примере изотерм Ленгмюра и БЭТ. Таким образом, показано, что применимость для описания экспериментальных данных по кинетике сорбции, полученных в ограниченном объеме, уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков не связана с кинетическим механизмом.

На основе теоретического анализа сорбционных систем, кинетика сорбции в которых описывается уравнением псевдо-второго порядка, выявлены кинетические зависимости трех типов, отражающие неоднородность поверхности сорбентов.

4. Выявлено влияние адсорбированных на компактных углеродных материалах ионов щелочных и щелочноземельных металлов, сульфат-ионов на поляризационную емкость и процессы выделения водорода и кислорода на этих образцах.

Основные положения диссертации изложены в работах:

Статьи (из перечня журналов, рекомендованных ВАК и входящих в реферативные базы WoS и Scopus):

1. Дрибинский, А.В. Анодное поведение углеродных материалов в присутствии катионов щелочноземельных металлов / А.В. Дрибинский, В.Н. Андреев, М.Р. Тарасевич, Т.А. Шахназаров, Д.А. Свешникова, З.Н. Газалиев, А.Н. Абакаров // Электрохимия. - 1989. - Т. XXV. - С. 1429.

2. Свешникова, Д.А. Адсорбционные свойства поляризованных углей. I. Влияние поляризации на поверхностные группы / Д.А. Свешникова, А.Н. Абакаров, А.В. Дрибинский, М.М. Гафуров, Т.Ю. Кулешова, П.А. Салтыков // Журн. физ. химии. - 1993. - Т. 67. - № 7. - С. 1439-1443.

3. Абакаров, А.Н. Адсорбционные свойства поляризованных углей. II. Адсорбция ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} на предварительно поляризованных углях / А.Н. Абакаров, Д.А. Свешникова, А.В. Дрибинский, М.М. Гафуров // Журн. физ. химии. - 1993. - Т. 67. - № 7. - С. 1444-1448.

4. Абакаров, А.Н. Адсорбционные свойства поляризованных углей. III. Электросорбция ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} / А.Н. Абакаров, Д.А. Свешникова, А.В. Дрибинский, М.М. Гафуров, Т.Ю. Кулешова, П.А. Салтыков // Журн. физ. химии. - 1993. - Т. 67. - № 7. - С. 1449-1451.

5. Свешникова, Д.А. Адсорбция катионов щелочноземельных металлов на компактных углеродных материалах / Д.А. Свешникова, А.Н. Абакаров, А.В. Дрибинский // Электрохимия. - 1997. - Т.33. - С. 76-81.

6. Свешникова, Д.А. Ионообменные и комплексообразующие свойства поляризованных активированных углей / Д.А. Свешникова // Журн. физ. химии. - 2000. - Т. 74. - № 8. - С. 1533-1534.

7. Мейланов, Р.П. Кинетика сорбции в системах с фрактальной структурой / Р.П. Мейланов, Д.А. Свешникова, О.М. Шабанов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. - 2001. - № 1. - С. 63-66.

8. Meilanov, R.P. Fractal nature of sorption kinetics / R.P. Meilanov, D.A. Sveshnikova, O.M. Shabanov. // J. Phys. Chem. A. - 2002. - Vol. 106. - P. 11771-11774.

9. Мейланов, Р.П. Метод дифференциальных уравнений дробного порядка в описании кинетики сорбции / Р.П. Мейланов, Д.А. Свешникова, О.М. Шабанов // Журн. физ. химии. - 2003. - Т. 77. - С. 260-264.

10. Мустафаева, З.М. Исследование электросорбции ионов лития на активированных углях / З.М. Мустафаева, Д.А. Свешникова, А.Ш. Рамазанов, А.Ш. Асваров, М.М. Гафуров // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2008. - Т.51. - № 3. - С.37-40.

11. Агаева, З.М. Совместная электросорбция ионов лития, натрия, калия на сульфогле / З.М. Агаева, Д.А. Свешникова, А.Ш. Рамазанов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский Регион. Серия: Естественные Науки. - 2008. - № 5. - С.116-119.

12. Гафуров, М.М. Влияние высоковольтного импульсного электрического разряда на адсорбцию ионов на активированных углях / М.М. Гафуров, Д.А.

Свешникова, С.В. Ларин, К.Ш. Рабаданов, З.Э. Шабанова, А.А. Юсупова, А.Ш. Рамазанов // Журн. физ. химии. - 2008. - Т.82. - №7. - С.1374-1377.

13. **Свешникова, Д.А.** Адсорбция сульфат-ионов на активированных углях / Д.А. Свешникова, М.М. Гафуров, З.Э. Шабанова, А.Ш. Асваров, А.Ш. Рамазанов, А.А. Юсупова, Н.А. Алиева // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2009. - Т.52. - №4. - С.38-41.

14. **Свешникова, Д.А.** Адсорбция ионов цезия на активированных углях / Д.А. Свешникова, К.Г. Кунжуева, М.М. Гафуров, А.Ш. Рамазанов, Д.Р. Атаев // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2010. - Т. 53. - № 9. - С.63-65.

15. **Свешникова, Д.А.** Сорбция ионов рубидия из водных растворов активированными углями / Д.А. Свешникова, А.Ш. Рамазанов, М.М. Гафуров, К.Г. Кунжуева, Д.Р. Атаев // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2012. - Т. 12. - № 5. - С. 789-796.

16. **Свешникова, Д.А.** Электросорбция ионов цезия на активированном угле ОКМ-2 / Д.А. Свешникова, Р.Х. Хамизов, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров, М.М. Гафуров, К.Г. Кунжуева // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2015. - Т.15. - С. 478-485.

17. **Свешникова, Д.А.** Исследование закономерностей электросорбции ионов цезия на активированном угле ДАК / Д.А. Свешникова, Р.Х. Хамизов, М.Б. Атаев, А.М. Амиров, К.Ш. Рабаданов, А.Ш. Рамазанов // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2016. - Т.16. - С. 270-280.

18. Suleymanov S. Quantum chemical sustainability assessment of oxygen-containing carbon cluster compounds with alkali metals cations / S. Suleymanov, **D. Sveshnikova**, A. Amirov, R. Dellaev // J. Chem. Mat. Res. - 2017. – Vol. 6. - P. 14-16.

19. **Свешникова, Д.А.** Описание неоднородности поверхности сорбентов на основе данных по кинетике адсорбции / Д.А. Свешникова, Р.Х. Хамизов // Известия Академии Наук. Серия химическая. - 2018. - № 6. - С. 991-996.

20. Хамизов, Р.Х. Модели кинетики сорбционных процессов в ограниченном объеме / Р.Х. Хамизов, **Д.А. Свешникова**, А.Е. Кучерова, Л.А. Синяева // Журн. физ. химии. - 2018. - Т.92. - №9. - С. 1451-1460.

21. Хамизов, Р.Х. Кинетическая модель сорбционных процессов в ограниченном объеме: сравнение расчетных и экспериментальных данных / Р.Х. Хамизов, **Д.А. Свешникова**, А.Е. Кучерова, Л.А. Синяева // Журн. физ. химии. - 2018. - Т.92. - №10. - С. 1619-1625.

22. Рабаданова, Д.И. К вопросу получения активированных углей из растительного сырья Республики Дагестан/ Д.И. Рабаданова, **Д.А. Свешникова**, И.Р. Ахмедов, М.М. Гафуров, М.Г. Какагасанов// Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки. - 2019. - Т. 34. - С. 86-90.

23. **Свешникова, Д.А.** Квантово-химическая оценка устойчивости соединений кислородсодержащего углеродного кластера с катионами Ca^{2+} и Sr^{2+} / Д.А. Свешникова, С.И. Сулейманов, К.Э. Магомедов // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки. - 2019. - Т. 34. - С. 104-109.

24. **Свешникова, Д.А.** Квантово-химическая оценка взаимодействия катионов щелочноземельных металлов с кислородсодержащим углеродным кластером. 1. Устойчивость углеродного кластера с катионами кальция / Д.А. Свешникова, С.И. Сулейманов // Вестник Дагестанского госуниверситета. Серия 1. Естественные науки. - 2019. - Т.34. - Вып. 4. - С.110-117.

25. **Свешникова, Д.А.** Квантово-химическая оценка взаимодействия катионов щелочноземельных металлов с кислородсодержащим углеродным кластером. II. Устойчивость углеродного кластера с катионами стронция / Д.А. Свешникова, С.И. Сулейманов // Вестник Дагестанского госуниверситета. Серия 1: Естественные науки. - 2020. - Т.35. - Вып. 2 - С.88-93.

26. **Свешникова, Д.А.** Изучение возможности сорбционного концентрирования двухтемпературным методом соединений бора и сульфат-ионов на активированном угле / Д.А. Свешникова, Д.И. Рабаданова // Вестник Дагестанского госуниверситета. Серия 1: Естественные науки. - 2020. - Т.35. - Вып. 4 - С.98-102.

27. **Свешникова, Д.А.** Кинетика и механизм адсорбции сульфат-ионов на активированном угле КМ-2 / Д.А. Свешникова, С.И. Сулейманов, Р.Х. Хамизов // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2021. - Т.21. - С. 510-519.

28. Рамазанов, А.Ш. Кинетика сорбции катиона лития свежесажженным гидроксидом алюминия из природного рассола / А.Ш. Рамазанов, Д.А. **Свешникова**, Д.Р. Атаев // Сорбционные и хроматографические процессы. -2021. – Т.21. – С. 225-234.

Статьи, опубликованные в других научных журналах

29. **Свешникова, Д.А.** Электросорбция ионов стронция и кальция на активированном угле / Д.А. Свешникова, А.Н. Абакаров // Химия и технология воды. - 1993. - Т. 15. - № 4. - С. 250-254.

30. **Свешникова Д.А.** Исследование поверхностных функциональных групп на активированном угле / Д.А. Свешникова, А.Н. Абакаров, М. М. Гафуров // Физико-химические методы анализа и контроля производства. Межвузовский сборник, 1991. С. 106-110.

31. **Свешникова, Д.А.** Некоторые закономерности адсорбции ионов стронция и кальция при анодной поляризации активированного угля / Д.А. Свешникова, А.Н. Абакаров // Вестник Дагестанского научного центра. - 2000. - № 6. - С. 78-81.

32. **Свешникова, Д.А.** О влиянии различных кислот на адсорбционные свойства активированного угля / Д.А. Свешникова, А.Н. Абакаров // Вестник Дагестанского научного центра. - 2000. - № 7. - С.58-59.

33. **Свешникова, Д.А.** Адсорбция рубидия и цезия на активированном угле / Д.А. Свешникова, З.Э. Шабанова // Вестник Дагестанского научного центра. - 2003. - Т.15. - С.57-60.

34. Мейланов, Р.П. Анализ кинетических данных адсорбции ионов с позиций концепции фракталов / Р.П. Мейланов, Д.А. **Свешникова**, О.М. Шабанов, М.А. Абшинова // Вестник Дагестанского научного центра. - 2005. - № 20. - С. 45-49.

35. Мустафаева, З.М. Адсорбция ионов лития на сульфоугле / З.М. Мустафаева, А.Ш. Рамазанов, Д.А. **Свешникова**, М.М. Гафуров, А.Ш. Асваров // Вестник Дагестанского госуниверситета. Серия 1: Естественные науки. - 2006. - № 1. - С.53-60.

36. Юсупова (Рамазанова), А.А. Электросорбция соединений бора на активированных углях. I. Адсорбция бора на поляризованном активированном угле КМ-2 / А.А. Юсупова (Рамазанова), Д.А. **Свешникова**, А.Ш. Рамазанов // Вестник Дагестанского госуниверситета. Серия 1: Естественные Науки. - 2006. - № 1. - С. 38-45.

37. Юсупова, А.А. Электросорбция соединений бора на активированных углях. II. Адсорбция бора на активированных углях БАУ и ДАК / А.А. Юсупова, Д.А. **Свешникова**, А.Ш. Рамазанов, П.М. Хайбулаева // Вестник Дагестанского госуниверситета. Серия 1: Естественные науки. - 2006. - № 4. - С. 101-105.

38. Кунжуева, К.Г. Электросорбция ионов рубидия при катодной поляризации активированных углей / К.Г. Кунжуева, Д.А. **Свешникова**, М.М. Гафуров, А.Ш.

Рамазанов, Д.Р. Атаев // Вестник Дагестанского научного центра. - 2010. - № 38. - С.25-30.

39. **Свешникова, Д.А.** Термодинамические и кинетические закономерности адсорбции рубидия на активированных углях / Д.А. Свешникова, А.Ш. Рамазанов, М.М. Гафуров, К.Г. Кунжуева, Д.Р. Атаев // Вестник Дагестанского госуниверситета. Серия 1: Естественные науки. - 2012. - № 1. - С. 197-201.

40. **Свешникова, Д.А.** Текстура и химия поверхности модифицированного активированного угля КМ-2 / Д.А. Свешникова, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.Ш. Асваров, А.Ш. Рамазанов, К.Г. Кунжуева // Вестник Дагестанского научного центра. - 2012. - № 45. - С. 32-37.

41. **Свешникова, Д.А.** Кинетические закономерности адсорбции ионов цезия на активированных углях / Д.А. Свешникова, М.М. Гафуров, А.Ш. Рамазанов, К.Г. Кунжуева, Д.Р. Атаев // Вестник Дагестанского научного центра. - 2012. - 44. - С.18-21.

42. **Свешникова, Д.А.** Сорбция ионов рубидия и цезия на химически модифицированных активированных углях / Д.А. Свешникова, М.М. Гафуров, М.Б. Атаев, К.Ш. Рабаданов, А.Ш. Асваров, А.Ш. Рамазанов, К.Г. Кунжуева // Химия, физика и технология поверхности. - 2013. - Т. 14. - №1. - С. 27-36.

Материалы докладов

По материалам диссертации опубликованы тезисы и доклады (всего 29 публикаций), сделанные автором на Международных, Всесоюзных, Всероссийских и региональных конференциях, симпозиумах в 1989-2020 гг.

На протяжении всей работы и при написании диссертации научную консультацию осуществлял д.х.н. член-корреспондент РАН Р.Х. Хамизов, которому автор выражает глубокую благодарность.